

SÉRIE A, N° 709.

N° D'ORDRE :

1470.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P.-L. VIGUIER,

Professeur au Lycée de Montauban.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE ET QUELQUES-
UNS DE SES DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 juin 1912, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*
COTTON, } *Examineurs.*
LESPIEAU, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P.-L. VIGUIER,

Professeur au Lycée de Montauban.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE ET QUELQUES-
UNS DE SES DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le *28* juin 1912, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*
COTTON, }
LESPIEAU, } *Examineurs.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1912

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires. {	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	GASTON BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND...	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	ÉMILE BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	G. PRUVOT.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	N.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
Professeurs adjoints...	REMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
	LESPIEAU.....	Chimie.
	GENTIL.....	Pétrographie.
	SAGNAC.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ.....	Zool. (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire.....	D. TOMBECK.	

A MA MÈRE.

A

MONSIEUR LESPIEAU,

DIRECTEUR DU LABORATOIRE DE CHIMIE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE.

Hommage de profonde reconnaissance,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551628_0001

PREMIÈRE THÈSE.

RECHERCHES

SUR

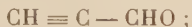
L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE

ET QUELQUES-UNS DE SES DÉRIVÉS.

INTRODUCTION.

Les aldéhydes acétyléniques connues en 1908, époque à laquelle furent entreprises les recherches qui font l'objet de ce travail, étaient :

L'aldéhyde propargylique ou propiolique



L'aldéhyde amylpropiolique



L'aldéhyde hexylpropiolique



L'aldéhyde phénylpropiolique



Elles ont été obtenues par les deux méthodes suivantes, très différentes l'une de l'autre :

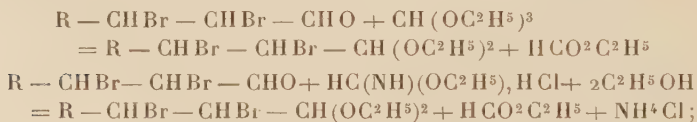
I. Dans la première méthode, on part de l'aldéhyde éthylénique correspondante : il suffit, en principe, de fixer

deux atomes d'halogène sur cette aldéhyde et d'enlever ensuite deux molécules d'hydracide, par l'action de la potasse par exemple. Dans la pratique, l'altérabilité de la fonction aldéhydrique ne permet pas de réaliser directement cette dernière opération; il est nécessaire de *bloquer* la fonction aldéhydrique. Le produit intermédiaire doit d'ailleurs à la fois résister à l'action de la potasse, et permettre le retour à l'aldéhyde : les acétals remplissent cette double condition. On arrive ainsi à la méthode de Claisen (¹):

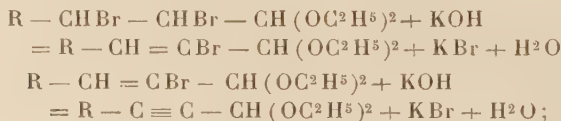
1° On fixe deux atomes de brome sur l'aldéhyde éthylénique :



2° On transforme en acétal l'aldéhyde bibromée saturée obtenue par l'action de l'alcool absolu et d'un éther orthoformique, ou du chlorhydrate d'éther formo-imidé correspondant :



3° On traite par la potasse alcoolique l'acétal dibromé obtenu, ce qui donne successivement un acétal éthylénique bromé en α , puis l'acétal acétylénique :



4° On hydrolyse par l'acide sulfurique dilué l'acétal acétylénique, ce qui libère l'aldéhyde :

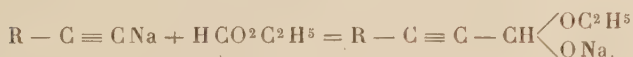


(¹) CLAISEN, *Ber.*, t. XXXI, 1898, p. 1021 et t. XXXVI, 1903, p. 3664.

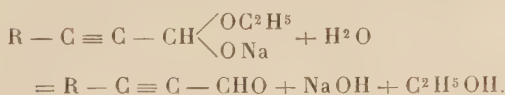
Par cette méthode, Claisen et ses élèves ont préparé les aldéhydes propargylique et phénylpropargylique, à partir de l'acroléine et de l'aldéhyde cinnamique. Dans le second cas, d'ailleurs, on a pu simplifier un peu la méthode en passant directement de l'aldéhyde cinnamique à l'aldéhyde bromocinnamique qu'on transforme ensuite en acétal.

II. La seconde méthode est plus synthétique. Elle utilise le fait que les dérivés métalliques des carbures acétyléniques vrais $R-C \equiv CH$ peuvent réagir sur les éthers formiques ou orthoformiques pour donner précisément les aldéhydes $R-C \equiv C-CHO$ ou leurs acétals, tantôt directement, et tantôt par l'intermédiaire d'un dérivé métallique complexe ⁽¹⁾.

Ainsi, Moureu et Delange ⁽²⁾ firent d'abord réagir les carbures sodés sur le formiate d'éthyle :



L'eau, ou mieux l'acide acétique, décomposant ensuite cette combinaison complexe, libérait l'aldéhyde :

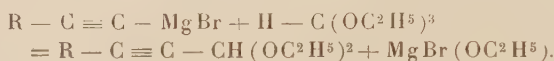


Ils obtinrent ainsi les aldéhydes amyl-, hexyl-, et phénylpropyliques à partir de l'œnanthylidène, du caprylidène et du phénylacétylène.

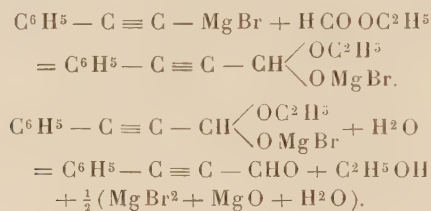
⁽¹⁾ Cette méthode est moins générale que celle de Claisen, puisqu'elle ne peut donner que les aldéhydes du type $R-C \equiv C-CHO$, tandis que la précédente ne suppose rien sur la position relative des deux fonctions.

⁽²⁾ MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXV, 1901, p. 708 et 738; t. XXVII, 1902, p. 374 et t. XXXI, 1904, p. 1327.

Ultérieurement ⁽¹⁾, les mêmes chimistes, utilisant d'une part la découverte des dérivés organomagnésiens acétyléniques de Iotsitsch et, d'autre part, la méthode générale de synthèse des acétals donnée simultanément par Bodroux ⁽²⁾ et Tschitschibabin ⁽³⁾, obtinrent les acétals des aldéhydes précédentes par l'action du dérivé magnésien du carbure correspondant sur l'orthoformiate d'éthyle :



Enfin, Iotsitsch ⁽⁴⁾ lui-même obtint l'aldéhyde phénylpropiolique dans l'action du dérivé magnésien du phénylacétylène sur le formiate d'éthyle à -15° , d'après les réactions suivantes :



Les quatre aldéhydes ainsi préparées appartiennent toutes au type $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHO}$ dans lequel la liaison acétylénique est en $\alpha\beta$ par rapport à la fonction aldéhydique. L'étude plus ou moins détaillée qui en a été faite a montré, en effet, une grande similitude dans leurs propriétés; les plus intéressantes parmi ces propriétés étant d'ailleurs celles qui résultent de la position relative des deux fonctions. Pourtant, parmi ces propriétés, plusieurs n'ont pas été vérifiées sur les quatre termes, et l'action de

⁽¹⁾ MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 548 et 1332.

⁽²⁾ BODROUX, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 93 et 700.

⁽³⁾ TSCHITSCHIBABIN, *Ber.*, t. XXXVII, 1904, p. 186.

⁽⁴⁾ IOTSITSCH, *Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXXV, 1903, p. 1269 ou *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIV, 1905, p. 182.

certain réactifs a donné des résultats d'une généralité incertaine. D'autre part, les deux termes qui semblent avoir été le mieux étudiés : l'aldéhyde propargylique et l'aldéhyde phénylpropargylique, présentent chacun une particularité spéciale. La première est l'aldéhyde acétylénique la plus simple : elle seule possède la fonction acétylénique vraie parmi les aldéhydes $R-C\equiv C-CHO$; il est donc possible que l'ensemble de ses propriétés participe de cette particularité. Quant à l'aldéhyde phénylpropargylique, elle se distingue par son groupe phényle des autres termes de la série grasse : en particulier ses dérivés sont plus stables.

Ces diverses remarques m'ont conduit à préparer et à étudier l'aldéhyde tétrolique $CH^3-C\equiv C-CHO$, qui réalise véritablement le type général $R-C\equiv C-CHO$ sous sa forme la plus simple. Je me suis efforcé d'étudier sur ce corps les réactions déjà observées sur les aldéhydes acétyléniques connues auparavant, afin de préciser le plus possible les conditions dans lesquelles il faut se placer pour les obtenir ; et, d'autre part, j'ai pu en indiquer un certain nombre de nouvelles.

On peut s'étonner que cette étude n'ait pas été entreprise par les auteurs précédents, car la préparation de l'allylène n'est pas beaucoup plus pénible que celle des autres carbures employés par Moureu et Delange, et d'autre part Iotsitsch a étudié l'allylène à diverses reprises. Cependant il est certain que la méthode de déshydratation catalytique des alcools indiquée en 1907-1908 par Senderens ⁽¹⁾ a donné une préparation du propylène, et par suite de l'allylène, plus facile que les procédés connus en 1904. Quant à la méthode de Claisen, elle suppose la préparation préalable de quantités notables d'aldéhyde

(1) SENDERENS, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 1109 et t. CXLVI, 1908, p. 125.

crotonique : la préparation de ce corps est restée longtemps pénible. C'est la principale raison qui avait pu arrêter dans cette voie, ainsi peut-être qu'un essai infructueux tenté dès 1897 par Lévy ⁽¹⁾, élève de Claisen. Mais, en 1908, Delépine ⁽²⁾ ayant donné un procédé de préparation commode de l'aldéhyde crotonique, il devenait possible d'entreprendre l'application pratique de la méthode. A mon insu, la même constatation fut faite vers la même époque par Claisen, qui entreprit des recherches dans cette direction, si bien que quelques résultats identiques concernant l'aldéhyde tétrolique furent publiés en 1911, par lui et par moi ⁽³⁾, à une quinzaine de jours d'intervalle.

Ce Travail est divisé en six Chapitres :

- I. Préparations de l'acétal tétrolique;
- II. Étude de l'aldéhyde α -bromocrotonique;
- III. Étude de l'aldéhyde tétrolique;
- IV. Fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique. Étude de l'acétal β -éthoxycrotonique;
- V. Action de la potasse sèche sur l'acétal tétrolique;
- VI. Essais de préparations directes de l'aldéhyde tétrolique.

Ces Chapitres contiendront, quand il y aura lieu, un exposé des résultats antérieurement acquis, et leur comparaison avec les propriétés constatées dans le cas actuel.

La plupart des résultats contenus dans ce Travail ont déjà été publiés aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ LÉVY, *Inaugural Dissertation*, Munich, 1897.

⁽²⁾ DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 1316.

⁽³⁾ CLAISEN, *Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161. — VIGUIER, *Comptes rendus*, t. CLII, 1911, p. 1490.

⁽⁴⁾ P.-L. VIGUIER, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 404 ; t. CL, 1910, p. 1431 ; t. CLII, 1911, p. 1490 ; t. CLIII, 1911, p. 955 ; t. CLIII, 1911, p. 1233 ; t. CLIV, 1912, p. 217.

CHAPITRE I.

Préparations de l'acétal tétrolique.

J'ai préparé l'acétal tétrolique par les deux méthodes générales indiquées dans l'Introduction : d'une part à partir de l'aldéhyde crotonique, et d'autre part à partir de l'allylène. Ce Chapitre contient les détails expérimentaux relatifs à ces deux procédés et leur comparaison.

I. — Préparation à partir de l'aldéhyde crotonique.

L'application de la méthode de Claisen comporte, outre la préparation de l'aldéhyde crotonique, les opérations suivantes :

Fixation de brome sur l'aldéhyde crotonique : préparation de l'aldéhyde bibromobutyrique.

Transformation de l'aldéhyde bibromobutyrique en acétal correspondant.

Enlèvement successif de deux molécules d'acide bromhydrique à l'acétal bibromobutyrique : préparations successives des acétals bromocrotonique et tétrolique.

Ces diverses opérations seront décrites successivement.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE CROTONIQUE.

Le procédé employé diffère peu de celui donné par Delépine ⁽¹⁾. Après d'assez nombreux essais, je me suis arrêté au mode opératoire suivant :

Dans 400^{cm}³ d'acide sulfurique concentré ordinaire placés dans un ballon de 1,5 refroidi à — 10° dans un mélange de glace et de sel on verse assez rapidement (en 1 à 2 minutes) 150^{cm}³ de paralaldéhyde, en agitant conti-

(1) DELÉPINE, *Comptes rendus*, t. CXLVII, 1908, p. 1316.

nuellement. On continue ensuite à agiter ; la température du mélange s'élève peu à peu, celui-ci se colore en même temps en jaune plus ou moins foncé. Si la réfrigération et l'agitation sont suffisantes, la température, au bout d'une dizaine de minutes, atteint un maximum qui ne doit pas dépasser $+ 10^{\circ}$. A ce moment, le mélange a pris une couleur orangée et une consistance un peu visqueuse ; l'odeur d'aldéhyde a disparu et est remplacée par une odeur particulière, non piquante. On verse immédiatement ce liquide dans 21,5 environ d'eau ordinaire ; l'odeur de l'aldéhyde crotonique se manifeste aussitôt. Enfin, on entraîne à la vapeur d'eau cette solution aqueuse et l'on recueille 300^{cm}³ environ de liquide.

Le liquide distillé se sépare en deux couches. La couche supérieure, jaune, est séparée, et les couches inférieures provenant de plusieurs opérations semblables sont réunies, et distillées à nouveau ; on recueille ainsi une nouvelle quantité de liquide surnageant l'eau, tandis que la couche aqueuse inférieure est de nouveau réintroduite dans l'appareil distillatoire jusqu'à ce qu'il ne passe plus à la distillation de gouttes huileuses.

Les liquides ainsi séparés de l'eau dans ces diverses distillations sont réunis et séchés à plusieurs reprises sur le chlorure de calcium, la première addition de ce sel provoquant la séparation d'une quantité d'eau considérable. Enfin, l'aldéhyde brute est fractionnée sous la pression ordinaire, ce qui donne :

1^o Au-dessous de 100° un mélange contenant de l'aldéhyde ordinaire et de l'aldéhyde crotonique ;

2^o De 100° à 105° , de l'aldéhyde crotonique à peu près pure ;

3^o Un résidu ne bouillant que bien plus haut, formé surtout du dimère $C^8 H^{12} O^2$ étudié par Delépine.

Le rendement, assez variable, est en moyenne de 35

pour 100 du rendement théorique (50 pour 100 dans quelques opérations). C'est de la conduite du début de la préparation que dépend surtout ce rendement. Si le mélange de paralaldéhyde et d'acide sulfurique est insuffisamment refroidi, insuffisamment agité, ou abandonné quelque temps à lui-même avant d'être versé dans l'eau, le rendement baisse par suite de la formation d'une quantité plus considérable de dimère et de produits résineux. Si, au contraire, la réfrigération est trop forte ou l'opération trop rapide, une quantité plus grande d'aldéhyde éthylique échappe à la condensation; on la retrouve à la distillation.

L'aldéhyde crotonique obtenue bout à 102°,5-103°,5 sous la pression ordinaire. Refroidie dans un mélange de neige carbonique et d'acétone, elle cristallise en aiguilles fondant à -69° (point auquel se fixe un thermomètre plongé dans la masse cristalline pendant la fusion).

ALDÉHYDE BIBROMOBUTYRIQUE.



La fixation de 2^{at} de brome sur l'aldéhyde crotonique, déjà étudiée par Newbury (1), se fait facilement : les deux corps, bien desséchés, sont dilués dans deux à trois fois leur poids de chloroforme (2) et la solution de brome est versée goutte à goutte dans celle d'aldéhyde bien refroidie par un mélange de glace et de sel. La décoloration du brome est instantanée; elle s'arrête nettement quand on a introduit 2^{at} de brome pour 1^{mol} d'aldéhyde, et il n'apparaît pas sensiblement d'acide bromhydrique. Le chloroforme est ensuite chassé sous pression réduite,

(1) NEWBURY, *Am. Chem. J.*, t. V, 1883, p. 112.

(2) Le mélange de l'aldéhyde crotonique avec le chloroforme se fait avec un échauffement très notable.

à la température ordinaire : il reste alors un liquide jaune pâle, d'odeur faible et non piquante, mais dont des traces sur les muqueuses produisent une irritation très vive et très persistante. Comme l'indique déjà Newbury, il m'a été impossible de distiller ce liquide ; sous pression réduite (18^{mm}) la distillation commence vers 70°, mais bientôt le liquide brunit, dégage de l'acide bromhydrique et finalement se décompose complètement (1).

Je me suis donc contenté d'utiliser pour la suite le produit brut de la bromuration après départ du chloroforme (2) ; c'est un liquide très altérable qui se décompose lentement à froid avec dégagement d'acide bromhydrique et formation de matières goudronneuses. Des mesures cryoscopiques ont montré que cette altération commence par une polymérisation ; le poids moléculaire, qui coïncide bien d'abord avec la valeur calculée, augmente rapidement :

1° Produit récemment préparé :

Acide acétique	39 ^g ,00
Matière employée.....	2 ^g ,07
Abaissement observé.....	0°,87

D'où

	Trouvé.	Calculé \ pour C ⁴ H ⁶ Br ² O.
Poids moléculaire	237	230

2° Produit précédent examiné après plusieurs jours :

Acide acétique	39 ^g ,00
Matière employée.....	2 ^g ,28
Abaissement observé.....	0°,72

(1) Récemment (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161), Claisen a réussi à distiller l'aldéhyde bibromobutyrique ; elle bout à 75°-82° sous 14^{mm}. Mais il indique aussi qu'elle se décompose fréquemment pendant la distillation.

(2) Le poids de ce produit est très sensiblement égal à la somme des poids de brome et d'aldéhyde crotonique utilisés.

D'où

Poids moléculaire 316

Il est donc indispensable d'utiliser l'aldéhyde bibromobutyrique aussitôt après sa préparation.

Je n'ai pas entrepris l'étude systématique de cette aldéhyde, j'ai cependant vérifié que, comme toutes les aldéhydes saturées polyhalogénées, elle peut être oxydée facilement par l'acide azotique fumant; il suffit de mélanger les deux corps dans les proportions théoriques, et d'abandonner le mélange à froid; la réaction se déclare bientôt spontanément et est assez vive. L'huile incolore qui en résulte cristallise bientôt; après recristallisation dans l'éther, on a un solide fondant à 87°-88°, ce qui est bien le point de fusion de l'acide $\alpha\beta$ bibromobutyrique.

ACÉTAL BIBROMOBUTYRIQUE.



328^g (1^{mol}) d'aldéhyde bibromobutyrique récemment préparée sont mélangés à 328^g (5^{mol}) d'alcool éthylique absolu, ce qui se fait avec un échauffement très notable ⁽¹⁾; après refroidissement dans l'eau glacée, on introduit 200^g (1^{mol}, 25) de chlorhydrate d'éther formoimidé ⁽²⁾. Le mélange, placé dans un flacon bien bouché, est ensuite

(1) Cette solution alcoolique de l'aldéhyde bibromobutyrique se conserve beaucoup mieux que l'aldéhyde libre, peut-être contient-elle le composé



(2) Ce sel s'obtient facilement d'après les indications de Pinner (*Ber.*, t. XVI, 1883, p. 354 et 1644) : on mélange 54^g d'acide cyanhydrique anhydre, 92^g d'alcool absolu et 150^g d'éther anhydre, puis on envoie dans le mélange refroidi vers -10° un courant de gaz chlorhydrique bien sec jusqu'à ce que l'augmentation de poids soit de 75^g environ. On cesse alors d'envoyer du gaz chlorhydrique, et l'on

abandonné 1 heure ou 2 dans l'eau glacée, puis 6 à 8 jours à la température ordinaire; on l'agite de temps en temps. Au bout de ce temps, on ajoute au mélange son volume d'éther, puis on sépare à la trompe le chlorhydrate d'ammoniaque formé. La solution éthérée est ensuite traitée par l'eau glacée; par des additions convenables d'ammoniaque ou de bicarbonate de soude on neutralise les traces d'acides (HBr ou HCl) pouvant exister dans le mélange qui doit avoir constamment une réaction alcaline. La couche éthérée décantée est ensuite séchée au sulfate de soude, puis au carbonate de potasse; enfin, on chasse au bain-marie l'éther et l'alcool. Il reste alors 400^g (Théorie 437) d'un liquide un peu huileux, dense, faiblement coloré en jaune et doué d'une odeur faible et non piquante. Ce liquide, chauffé avec précaution, peut être distillé sous pression réduite: il bout à 113°-114° sous 13^{mm}. Mais il arrive fréquemment qu'après avoir commencé à distiller normalement il se colore puis se décompose d'une façon brusque en dégageant une quantité considérable d'acide bromhydrique, de bromure d'éthyle et de produits d'odeur extrêmement irritante, en laissant un résidu formé de goudrons noirs visqueux. Aussi, ultérieurement, je me suis servi du produit brut de la préparation pour les opérations suivantes, d'autant plus que l'acétal distillé, primitivement incolore et presque inodore, brunit et s'altère bien plus vite que le produit brut.

Analyse.

0^g, 2880 de substance ont donné 0^g, 3549 AgBr.

agite fréquemment le mélange sans le sortir du bain réfrigérant. Cette agitation est indispensable, car la cristallisation du sel se fait avec un grand dégagement de chaleur. Le sel est ensuite essoré rapidement, lavé avec un peu d'éther anhydre et séché rapidement à l'air. On ne doit le préparer que peu de temps avant l'usage, car il s'altère peu à peu.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{16}Br^2O^2$.
Br	52,42	52,63

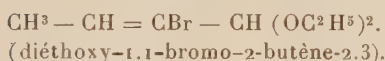
Cryoscopie.

Acide acétique.....	39 ^s
Substance employée.....	2 ^s ,75
Abaissement observé.....	0 ^s ,89

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{16}Br^2O^2$.
Poids moléculaire	309	304

ACÉTAL α -BROMOCROTONIQUE.



On dissout 8^g de sodium (un peu plus de 1^{at}) dans 150^g d'alcool, et la solution encore tiède est versée dans 100^g (1^{mol}) d'acétal bibromobutyrique agité énergiquement : la réaction se produit immédiatement; il se dépose du bromure de sodium et l'alcool entre en ébullition. Après refroidissement on sépare le bromure qu'on lave avec un peu d'éther anhydre; cet éther est réuni à la solution alcoolique et le tout est distillé au bain-marie, de façon à chasser la majeure partie de l'alcool et de l'éther. On sépare le bromure qui s'est encore déposé et l'on termine la distillation sous pression réduite. La presque totalité du produit passe entre 80° et 90° sous 15^{mm}; une nouvelle rectification donne un liquide bouillant à 86° sous 15^{mm}. Le rendement est de 90 pour 100 du rendement théorique (1).

(1) J'ai essayé de doubler la proportion d'éthylate de sodium utilisée dans la préparation précédente, espérant ainsi arriver à l'acétal tétrolique : il n'en est rien; on n'obtient que de l'acétal α -bromocrotonique, une moitié de l'éthylate de sodium reste inaltérée.

Analyses.

I. 0^g, 2215 de substance ont donné 0^g, 1320 H²O et 0^g, 3545 CO².

II. 0^g, 3460 » » 0^g, 2925 Ag Br.

D'où en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour C ⁸ H ¹⁵ BrO ² .
	I.	II.	
C	43,64	»	43,05
H	6,60	»	6,70
Br	»	35,96	35,87

Cryoscopie. — Des déterminations cryoscopiques dans l'acide acétique n'ont donné pour le poids moléculaire que des nombres très inférieurs au nombre théorique, vraisemblablement par suite d'un commencement d'hydrolyse de l'acétal. On a alors opéré dans la benzine :

Benzine	28 ^g , 74
Substance employée	1 ^g , 17
Abaissement observé	0 ^o , 94

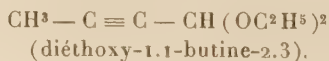
D'où

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁵ BrO ² .
Poids moléculaire	212	223

L'acétal α -bromocrotonique est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur faible et aromatique. Il se conserve sans altération s'il est bien sec (par exemple, en contact avec un fragment de chlorure de calcium fondu). Il peut distiller sous la pression normale, à 185^o-187^o, mais avec un commencement d'altération

$$d_{0^{\circ}}^0 = 1,247, \quad d_{21^{\circ}}^0 = 1,2255, \quad n_{21^{\circ}}^D = 1,4565.$$

ACÉTAL TÉTROLIQUE.



Dans mes premiers essais de préparation de l'acétal tétrolique, j'ai utilisé l'action de la potasse sèche ou alcoo-

lique très concentrée sur les acétals bromocrotonique ou bibromobutyrique. L'acétal bromé était introduit goutte à goutte dans un ballon contenant, par exemple, un grand excès de potasse pulvérisée; on agitait constamment pendant cette introduction, puis on distillait ensuite en chauffant peu à peu le ballon jusque vers 200°-220°. Il distillait alors un liquide extrêmement complexe, bouillant de 80° à 200° et contenant outre le produit cherché, d'une part de l'acétal bromé inaltéré, et d'autre part les produits de l'action de la potasse sèche ou alcoolique, à haute température, sur l'acétal acétylénique. La séparation ultérieure de ces différents composés était extrêmement pénible, et les rendements très mauvais. Je mentionne cependant ces expériences, car ce sont elles qui m'ont conduit à étudier ultérieurement l'action de la potasse sèche sur l'acétal tétrorique (Chap. V).

En ce qui concerne la préparation de l'acétal tétrorique j'ai d'abord pu diminuer la proportion des produits secondaires en extrayant au-dessous de 100°, sous pression réduite, les produits de la réaction de la potasse sur les acétals bromés; puis j'ai utilisé avec succès la méthode de Claisen, en opérant de la façon suivante :

On prépare d'abord une solution de 80^g de potasse de Merck (ce qui fait environ 1^{mol}, 20 de KOH), dans 300^g d'alcool; puis on y verse 223^g (1^{mol}) d'acétal α -bromocrotonique. La réaction commence à froid, mais il est nécessaire de chauffer ensuite au bain-marie 3 ou 4 heures. Puis on munit le ballon contenant le mélange d'une bonne colonne à rectification, et l'on chasse la majeure partie de l'alcool. On ajoute ensuite assez d'eau au résidu pour dissoudre le bromure de potassium, on sépare la couche huileuse qui surnage et l'on extrait à l'éther la solution aqueuse. L'extrait étheré est réuni à la couche huileuse, le tout séché au carbonate de potasse et enfin fractionné sous pression réduite (14^{mm} à 16^{mm}). On sépare ainsi

deux fractions ; la première bouillant au-dessous de 75° , la deuxième de 75° à 95° .

La première fraction contient l'acétal tétrolique ; la deuxième contient surtout de l'acétal bromocrotonique inaltéré et de l'acétal éthoxycrotonique résultant de la fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique (*voir* Chap. IV).

Cette seconde fraction, traitée de nouveau par la potasse alcoolique, redonne une certaine quantité de liquide bouillant au-dessous de 75° , qu'on réunit à la portion principale déjà séparée.

Cette fraction bouillant au-dessous de 75° contient d'ailleurs encore des produits bromés : ce n'est que par plusieurs rectifications successives qu'on arrive à les éliminer, et à obtenir un corps bouillant bien ; les dernières rectifications peuvent d'ailleurs être faites sous la pression ordinaire. On arrive ainsi à un liquide incolore, d'odeur faible et plutôt agréable, bouillant à 63° - 65° sous 13mm, à 169° - 170° sous la pression normale, constituant l'acétal tétrolique pur. Le rendement de la préparation est assez variable ; il est, dans les bonnes opérations, de 50 à 60 pour 100 du rendement théorique.

Analyse.

0^g,3198 de substance ont donné 0^g,2873 H²O et 0^g,7915 CO².

D'où, en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O ² .
C	67,49	67,60
H	9,98	9,86

On peut aussi passer directement de l'acétal bibromobutyrique à l'acétal tétrolique, en doublant la quantité de potasse alcoolique indiquée dans la préparation précédente. Il faut, de plus, n'introduire l'acétal bibromé que

peu à peu dans la potasse, car la réaction se fait avec un dégagement de chaleur bien plus considérable. Le rendement est d'ailleurs sensiblement inférieur.

II. — Préparation à partir de l'allylène.

L'application de la méthode de Moureu et Delange comprend ici la préparation de l'allylène, sa transformation en dérivé magnésien et enfin la réaction de ce dérivé magnésien sur l'orthoformiate d'éthyle.

Préparation de l'allylène. — Dans un ballon plongé dans un bain de paraffine à 120° est placée une solution concentrée de potasse alcoolique contenant une fois et demie à deux fois la quantité de potasse correspondant à la quantité de bromure de propylène employée. Dans cette solution, maintenue ainsi en légère ébullition, on introduit goutte à goutte le bromure de propylène ⁽¹⁾ par un tube à brome. Le ballon est surmonté d'un bon réfrigérant ascendant à large tube intérieur; dans ce réfrigérant se condense l'alcool entraîné et le propylène bromé, produit intermédiaire de la réaction. A la sortie du réfrigérant, l'allylène passe dans un tube de 1^m de long et 3^{cm} de diamètre rempli dans sa première moitié de morceaux de chlorure de calcium desséché, et dans l'autre de morceaux de sodium; on arrête ainsi les dernières traces d'alcool. Les morceaux de sodium absorbent au début un peu d'allylène, mais le dérivé sodé formé arrête ensuite l'alcool aussi bien que le sodium.

Préparation du bromure d'allylène-magnésium. — L'allylène ainsi préparé est envoyé dans une solution éthérée

(1) Obtenu en envoyant dans du brome refroidi le propylène préparé par décomposition catalytique de l'alcool propylique pur sur l'alumine anhydre à 300°.

de bromure d'éthylmagnésium ($1^{\text{mol}},25$) préparée préalablement suivant la méthode habituelle. Le tube amenant l'allylène se termine en entonnoir dans le liquide pour éviter les obstructions; le ballon contenant le dérivé magnésien est relié à un bon réfrigérant ascendant.

Comme l'absorption de l'allylène, à peu près complète au début, se ralentit peu à peu, on place à la suite de ce premier ballon un ou même deux ballons semblables contenant chacun $1^{\text{mol}},25$ de bromure d'éthylmagnésium; ces ballons prennent successivement la place du premier quand celui-ci est saturé. Enfin, à la sortie de l'appareil, les gaz barbotent dans un laveur contenant de l'éther anhydre refroidi à -10° qui dissout les dernières traces d'allylène; cet éther est introduit de temps en temps dans le premier ballon, de façon à compenser l'évaporation que le courant gazeux y provoque inévitablement.

La réaction de l'allylène sur le bromure d'éthylmagnésium se produit avec un dégagement de chaleur sensible; l'allylène se dissout d'abord simplement, puis bientôt on voit se dégager dans tout le liquide de fines bulles d'éthane. Si la quantité d'éther est suffisante, il ne se forme pas de produits solides, et la fin de la réaction est indiquée par la séparation du liquide en deux couches non miscibles par agitation, l'inférieure grisâtre, la supérieure claire, transparente; cette dernière étant vraisemblablement formée d'éther à peu près pur.

Réaction de l'orthoformiate d'éthyle sur le bromure d'allylène-magnésium. Préparation de l'acétal tétrorique. — L'orthoformiate d'éthyle (1^{mol}) est introduit dans la solution de bromure d'allylène-magnésium obtenue dans l'un des ballons précédents, et le mélange est agité énergiquement. La réaction se produit lentement à froid; on l'accélère en chassant l'éther au bain-marie, puis chauffant ensuite à 80° pendant 3 heures au réfrigérant ascendant

la masse pâteuse résiduelle. Après refroidissement, et repos de quelques heures, le ballon contient une masse solide brune surmontée d'un liquide peu coloré. Le liquide est décanté et lavé à l'eau, puis on brise le ballon pour en extraire la masse solide qu'on pulvérise finement dans un mortier ⁽¹⁾.

La masse pulvérisée est ensuite versée peu à peu dans de l'eau (1^l) placée dans un ballon et agitée continuellement; la décomposition par l'eau dégage peu de chaleur, mais si l'on verse à la fois une trop grande quantité de poudre, celle-ci s'agglutine en une masse visqueuse qui ne s'attaque plus que très lentement. Quand l'action de l'eau est terminée, on a une masse très pâteuse à cause de la magnésie formée; dans mes premières expériences, craignant d'hydrolyser par l'action des acides l'acétal formé, je l'avais extrait de cette masse par un entraînement à la vapeur d'eau. Ultérieurement, j'ai reconnu qu'il n'y avait aucun inconvénient à dissoudre la magnésie dans l'acide acétique employé à raison de 1^{mol} par atome de magnésium. On termine alors l'opération en séparant d'abord la couche surnageante et extrayant à l'éther la couche aqueuse; le tout (couche surnageante et extrait éthéré) est réuni au liquide séparé de la masse solide et traité par l'eau dès le début; enfin, on dessèche le produit brut sur le carbonate de potasse, et on le fractionne sous la pression ordinaire.

Si le bromure de propylène employé est bien pur, on obtient alors très peu de produits secondaires : en outre de l'éther et de l'alcool il passe, au-dessous de 160°, une petite quantité de liquide pouvant contenir un peu d'éther orthoformique en excès; puis, de 160° à 175°, on recueille l'acétal tétrolique presque pur et au delà il ne reste pres-

(1) Cette opération est parfois difficile, quand la masse est restée pâteuse. Cela se produit surtout quand on ne laisse pas reposer un temps suffisant après la réaction de l'orthoformiate.

que rien. Si, au contraire, le bromure de propylène contient du bromure d'éthylène (1) on trouve alors un produit de queue assez abondant bouillant vers 210°, c'est l'acétal $\text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)^2$ décrit par Moureu (2), dont la formation s'explique facilement à partir de l'acétylène alors mélangé à l'allylène.

L'acétal tétrolique brut (160°-175°) est facilement purifié par une distillation ultérieure : la majeure partie passe à 169°-170° sous la pression ordinaire. Le rendement est assez difficile à évaluer, car on ne sait pas exactement quelle quantité d'allylène est fixée sous forme de dérivé magnésien. Si l'on calcule alors le rendement par rapport à l'orthoformiate employé, on trouve qu'il est en général de 60 pour 100 de la théorie ; il a été plusieurs fois supérieur.

Outre la coïncidence des points d'ébullition, l'identité du produit obtenu avec celui que donne la méthode de Claisen est vérifiée par les mesures d'indice et de densité ci-dessous :

Acétal provenant	
de l'aldéhyde crotonique (méthode de Claisen).	de l'allylène (méthode de Moureu et Delange).
$d_{16}^{20} \dots 0,9026$	0,9012
$n_{16}^D \dots 1,4271$	1,4269

L'acétal tétrolique, agité avec une solution de bichlorure de mercure, donne un abondant précipité blanc. Il ne précipite pas le chlorure cuivreux ammoniacal.

(1) Ce qui arrive si l'alcool propylique primitif n'est pas pur, car les bromures d'éthylène et de propylène ne peuvent être séparés par distillation.

(2) MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. I, 1907, p. 106.

**Comparaison des deux méthodes de préparation précédentes
de l'acétal tétrolique.**

Dans le premier procédé, les opérations successives qui conduisent à l'acétal bromocrotonique donnent de bons rendements; elles sont seulement un peu longues. Mais les difficultés apparaissent dans le passage à l'acétal tétrolique; l'action de la potasse alcoolique sur l'acétal bromocrotonique donne toujours un mélange contenant, outre l'acétal tétrolique, de l'acétal bromé inaltéré et de l'acétal éthoxycrotonique en proportions variables. La séparation de ces corps est difficile, leurs points d'ébullition étant compris dans un intervalle d'une vingtaine de degrés; ce n'est que par de longs fractionnements qu'on arrive à un produit exempt de brome et ne donnant plus avec le chlorure ferrique la coloration rouge décelant l'acétal éthoxycrotonique (*voir* Chap. IV.)

Enfin, le rendement de la dernière réaction est variable, et généralement médiocre.

Au contraire, dans le second procédé, l'acétal tétrolique n'est accompagné d'aucun produit accessoire si l'on emploie du bromure de propylène pur; dès la première rectification, on arrive à un produit bouillant bien. Comme les opérations successives sont aussi, dans ce procédé, bien plus rapides que dans le précédent, on peut conclure à sa supériorité certaine. Le premier procédé a cependant l'avantage de permettre l'étude de l'aldéhyde α -bromocrotonique, étude qui fait l'objet du Chapitre suivant.

CHAPITRE II.

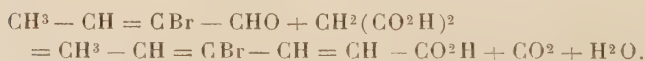
Étude de l'aldéhyde α -bromocrotonique.

J'ai préparé l'aldéhyde α -bromocrotonique, soit en hydrolysant son acétal par les acides dilués, soit plus directement en traitant par l'acétate de soude, à 160°, l'aldéhyde bibromobutyrique; cette dernière méthode étant suggérée par la préparation de l'acroléine monobromée de Piloty et Stock (1).

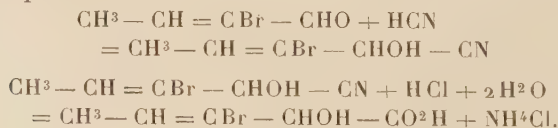
La position du brome en α , admise d'abord par analogie avec l'aldéhyde α -bromocinnamique et l'acroléine bromée obtenues par des procédés semblables a été vérifiée ensuite par l'obtention, par oxydation, de l'acide α -bromocrotonique.

J'ai ensuite étudié quelques réactions de l'aldéhyde α -bromocrotonique, et j'ai établi les résultats suivants :

1° Par condensation avec l'acide malonique, on obtient un acide bromosorbique :



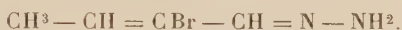
2° Par condensation avec l'acide cyanhydrique, on obtient un nitrile qui n'a pu être isolé à l'état de pureté, mais qui conduit, par saponification, à un acide broman-gélactique :



(1) PILOTY et STOCK, *Ber.*, t. XXXI, 1898, p. 1385.

3° L'oxime et la semicarbazone bromocrotoniques s'obtiennent facilement par action de l'aldéhyde ou de son acétal sur une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine ou de semicarbazide sans qu'il soit nécessaire de mettre la base en liberté par une substance alcaline.

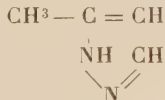
4° De l'action de l'hydrazine, je n'ai pu tirer qu'un produit défini, le 5-méthylpyrazol. La formation de ce corps résulte vraisemblablement de la formation transitoire d'un composé hydrazinique non isolé :



Celui-ci, en présence d'hydrazine en excès, perdrait 1 mol d'acide bromhydrique et donnerait :

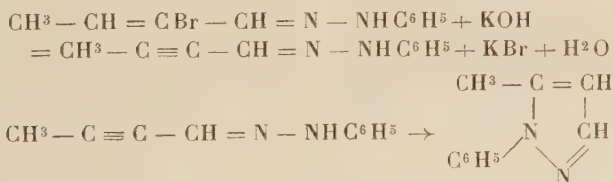


composé que j'ai isolé ultérieurement (Chap. III) et dont j'ai montré le facile passage par isomérisation au 5-méthylpyrazol :



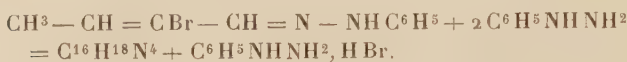
5° Il m'a été possible de préparer la phénylhydrazone bromocrotonique, mais elle est extrêmement altérable.

Traitée par la potasse, celle-ci donne le 1-phényl-5-méthylpyrazol; ce qui s'explique encore par la formation intermédiaire probable de phénylhydrazone tétrolique :

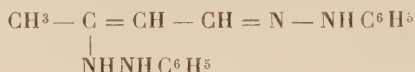


La phénylhydrazone bromocrotonique réagit aussi sur un excès de phénylhydrazine; il y a encore perte d'acide

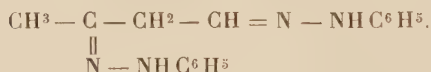
bromhydrique, mais en même temps fixation de 1^{mol} de phénylhydrazine, car on obtient un corps bien cristallisé de formule $C^{16}H^{18}N^4$:



Je n'ai pas établi la constitution de ce corps; pourtant il est vraisemblable que la molécule de phénylhydrazine qui s'ajoute doit se fixer sur la triple liaison créée un instant par le départ d'acide bromhydrique. On arrive ainsi à imaginer des constitutions telles que :

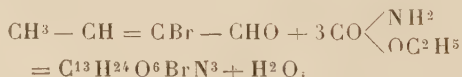


ou

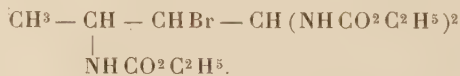


Le second schéma ferait du corps $C^{16}H^{18}N^4$ la diphenylhydrazone de l'aldéhyde acétylacétique.

6° L'action de l'uréthane sur l'aldéhyde bromocrotonique donne un dérivé complexe, mais bien défini et stable. La formule brute $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$ établie pour ce corps correspond à la fixation de 3^{mol} d'uréthane sur l'aldéhyde, avec élimination d'eau (1) :



Je n'ai pas cherché à élucider la constitution de ce dérivé; l'hypothèse la plus simple qui se présente à ce sujet conduirait à lui attribuer la formule suivante :



(1) Il est remarquable qu'on n'obtienne pas le dérivé normal



PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE.

1° *Préparation par hydrolyse de l'acétal.* — L'acétal bromocrotonique est agité énergiquement pendant 1 heure avec dix fois son poids d'eau acidulée par l'acide sulfurique (au $\frac{1}{20}$). Puis on abandonne 24 heures le mélange à la température ordinaire en agitant de temps en temps; au bout de ce temps, on sépare la couche huileuse inférieure, et l'on extrait à l'éther la couche aqueuse. L'extrait éthéré est réuni à la couche précédente, et le tout séché au chlorure de calcium, puis fractionné sous pression réduite après élimination de l'éther. On recueille à 63°-64° sous 14^{mm} un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, un peu huileux, d'odeur extrêmement piquante et irritant particulièrement les yeux :

$$d_{40}^0 = 1,595, \quad d_{23}^0 = 1,566, \quad n_{23}^D = 1,5165.$$

Ce liquide est l'aldéhyde bromocrotonique, comme le vérifie l'analyse. Le rendement de la préparation est de 85 pour 100 de la théorie.

Analyse.

0^g,3153 de substance ont donné 0^g,3968 Ag Br.

D'où en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ³ BrO.
Br	53,55	53,69

L'aldéhyde bromocrotonique s'altère lentement à froid, en brunissant peu à peu. Elle réduit à froid la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal, et s'oxyde même directement à l'air.

2° *Préparation directe à partir de l'aldéhyde crotonique.* — A 35° d'aldéhyde crotonique (1^{mol}) refroidie dans un mélange de glace et de sel on ajoute goutte à goutte, en

agitant continuellement, 80^g de brome (2^{at}), puis on verse rapidement par un entonnoir à robinet l'aldéhyde bibromobutyrique obtenue dans un ballon contenant 85^g d'acétate de soude et 85^g d'eau; plongé dans un bain à 150°-170°. Aussitôt l'addition terminée, on entraîne par un courant rapide de vapeur d'eau; celle-ci, en se condensant, abandonne un liquide huileux, dense, peu coloré, qu'on recueille et qu'on fractionne sous pression réduite après dessiccation au sulfate de soude. Il passe d'abord un liquide contenant de l'acide acétique; puis, de 55° à 65° sous 13^{mm}, on recueille l'aldéhyde bromocrotonique à peu près pure. Le rendement est de 35^g à 40^g (soit 25 pour 100) : il est donc très médiocre; de plus, le produit obtenu est moins pur que celui que donne la méthode précédente. Mais la méthode actuelle à l'avantage d'une grande rapidité (1); je n'ai d'ailleurs constaté aucune différence dans les réactions faites avec l'aldéhyde préparée par les deux procédés.

OXYDATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE.

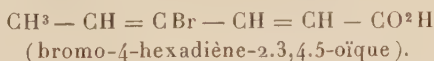
L'aldéhyde s'oxyde spontanément à l'air, mais le produit d'oxydation, bien que cristallisé, est mélangé à des produits résineux dont il est difficile de le séparer. Après avoir essayé sans grand succès l'oxydation par l'acide azotique, j'ai obtenu un bon résultat par l'emploi de l'oxyde d'argent, en suivant exactement la méthode indiquée par Delépine et Bonnet (2) pour oxyder les aldéhydes :

(1) Claisen a préparé récemment (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) l'aldéhyde bromocrotonique par un procédé analogue, mais très supérieur. La modification essentielle consiste à faire agir l'acétate alcalin à froid. Le rendement indiqué est de 70 pour 100; le point d'ébullition donné pour l'aldéhyde (63° sous 14^{mm}) concorde parfaitement avec le chiffre donné plus haut.

(2) DELÉPINE et BONNET, *Comptes rendus*, t. CXLIX, 1909, p. 39.

A 1^{mol} d'aldéhyde on ajoute 2^{mol},2 de nitrate d'argent en solution à 15 pour 100, puis assez d'alcool pour obtenir un mélange homogène. On ajoute ensuite, par petites fractions, 3^{mol},5 de soude caustique en solution à 3 pour 100 environ, en refroidissant. Après quelques heures, on sépare par filtration l'argent réduit, on sature la soude libre par un courant de gaz carbonique, puis on chasse la majeure partie de l'alcool sous pression réduite, à basse température. On extrait ensuite une première fois à l'éther pour éliminer une petite quantité de produits neutres qui ont pu prendre naissance, enfin on acidule par l'acide sulfurique, et l'on extrait de nouveau à l'éther. Par évaporation de l'éther, on obtient une masse cristalline incolore. Cet acide, recristallisé dans l'eau chaude, se dépose en aiguilles incolores fondant à 106°-107°, ce qui est bien le point de fusion de l'acide α -bromocrotonique. J'ai de plus vérifié qu'en dissolvant le corps précédent dans le chloroforme, et ajoutant la quantité théorique de brome, on obtient quantitativement par évaporation, après décoloration spontanée, l'acide tribromobutyrique fondant à 116° auquel on attribue la formule $\text{CH}^3 - \text{CHBr} - \text{CBr}^2 - \text{CO}^2 \text{H}$.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE AVEC L'ACIDE
MALONIQUE : ACIDE BROMOSORBIQUE.



On chauffe au bain-marie à 70°-80° un mélange de 25^g (1^{mol}) d'aldéhyde bromocrotonique, 17^g d'acide malonique (1^{mol}) et 25^g de pyridine. Il se produit bientôt un dégagement continu de gaz carbonique, tandis que le mélange brunit et épaisse. Au bout de 6 heures, bien que le dégagement gazeux persiste, on cesse de chauffer et l'on traite la masse refroidie par de l'acide sulfurique dilué,

à 0°; il se sépare alors un précipité pulvérulent. Ce précipité, recueilli, est traité par une solution de carbonate de soude : il s'y dissout avec effervescence. La solution alcaline est extraite à l'éther une première fois pour éliminer les produits neutres, puis acidulée et extraite de nouveau à l'éther; l'extract éthéré laisse par évaporation un solide qu'on purifie par des cristallisations dans l'eau alcoolisée bouillante. On obtient ainsi des aiguilles incolores (longues parfois de plusieurs centimètres), fondant à 133°, à peu près insolubles dans l'eau froide, mais très solubles dans l'alcool et l'éther. Le rendement de la préparation est d'ailleurs très mauvais.

Ce nouvel acide répond bien à la formule qu'on pouvait prévoir d'après son mode de formation : c'est un acide bromosorbique.

Analyses.

- I. 0^g, 1667 de substance ont donné 0^g, 0594 H²O et 0^g, 2311 CO².
 II. 0^g, 3147 » » 0^g, 3085 Ag Br.

D'où, en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour C ⁶ H ¹ O ² Br.
	I.	II.	
H.....	3,95	»	3,66
C.....	37,80	»	37,69
Br.....	»	41,71	41,88

Dans une autre expérience, le mélange d'aldéhyde, d'acide malonique et de pyridine a été abandonné à la température ordinaire : le dégagement de gaz carbonique est alors à peu près nul. Au bout de 2 jours, ayant traité par l'eau acidulée, on n'a obtenu qu'un très faible précipité d'acide bromosorbique; on a alors extrait à l'éther la solution aqueuse acide. La solution éthérée a été ensuite agitée avec une solution de carbonate de soude, de façon à séparer les produits acides, ceux-ci ont été facilement isolés

par une nouvelle addition d'acide sulfurique dilué, et une nouvelle extraction à l'éther. On a ainsi obtenu un liquide sirupeux qui a commencé à cristalliser; mais bientôt sont apparues dans la masse des bulles de gaz carbonique dont le dégagement a été fortement accéléré par un chauffage au bain-marie : les cristaux formés d'abord avaient disparu, et du résidu final on a pu tirer facilement un peu d'acide bromosorbique. On peut conclure de cette expérience que la condensation de l'aldéhyde bromocrotonique avec l'acide malonique donne bien d'abord, à froid, le diacide :



Mais cet acide semble être extrêmement instable.

Bromosorbate de potassium. — On peut titrer alcalimétriquement l'acide bromosorbique, en présence de phtaléine; pour cela il est bon de dissoudre d'abord l'acide dans l'alcool, puis de le précipiter par addition d'eau : il est alors en très petits cristaux immédiatement solubles dans la solution alcaline. De ce titrage on peut déduire une mesure du poids moléculaire de l'acide :

Titrage alcalimétrique.

Substance employée..... 1^g, 558
Volume correspondant de liqueur normale de KOH.... 7^{cm}³, 91

D'où

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁷ O ² Br.
Poids moléculaire ..	197	191

La solution résultant du titrage, évaporée dans le vide sec, donne un sel cristallin : on le purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose par refroidissement en lamelles nacrées très solubles dans l'eau.

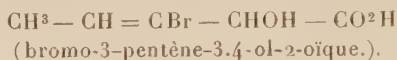
Analyse.

0^g, 4457 de substance ont donné 0^g, 1686 SO⁴K².

D'où, en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^2BrK$.
K.....	16,95	17,03

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE
AVEC L'ACIDE CYANHYDRIQUE. PASSAGE A L'ACIDE BROMANGÉLACTIQUE.



Le mélange d'aldéhyde bromocrotonique et d'acide cyanhydrique ne semble pas réagir à froid; chauffé plusieurs heures à 100^0 , il s'altère fortement, mais une grande quantité d'acide cyanhydrique reste inaltérée, et du produit obtenu on n'a rien pu tirer. Au contraire, la combinaison des deux corps se produit aisément à froid, accompagnée même d'un dégagement de chaleur très notable, si l'on ajoute au mélange une petite quantité de cyanure de potassium ⁽¹⁾. On opère, en définitive, de la façon suivante :

A 1^{mol} d'aldéhyde, placée dans un vase refroidi par un mélange de glace et de sel, on ajoute 1 à 2 pour 100 de cyanure de potassium pur finement pulvérisé, puis, goutte à goutte, $1^{mol},5$ d'acide cyanhydrique anhydre. On agite continuellement pendant cette addition, ensuite on abandonne le mélange 1 heure dans le mélange réfrigérant, puis quelques heures à la température ordinaire. On a alors un liquide huileux, peu coloré, ayant totalement perdu l'odeur piquante de l'aldéhyde, mais présentant fortement l'odeur de l'acide cyanhydrique en excès.

Dans une première expérience, on a essayé de distiller ce produit sous pression réduite, dans l'espoir d'isoler le nitrile alcool vraisemblablement formé. On a constaté

⁽¹⁾ Les mêmes particularités ont été observées récemment au sujet de la condensation de l'acide cyanhydrique avec l'acroléine monobromée (LESPIEAU, *Comptes rendus*, t. CLIII, 1911, p. 951).

alors que la majeure partie distille vers 140° - 150° sous 15^{mm} à 20^{mm} , mais, d'une part, le liquide recueilli, assez coloré, a une odeur piquante et contient certainement de l'aldéhyde bromée, et d'autre part le vide se maintient difficilement dans l'appareil pendant la distillation, ce qui correspond à la mise en liberté d'un produit très volatil. Il est donc probable que le nitrile alcool se dissocie, au moins partiellement, à la distillation; j'ai alors renoncé à l'isoler et je me suis borné à passer, par saponification, à l'acide correspondant.

Le produit brut de la condensation de l'aldéhyde et de l'acide cyanhydrique est refroidi dans la glace, puis additionné peu à peu de deux fois son volume d'acide chlorhydrique concentré commercial. On agite tant qu'on perçoit un échauffement notable, puis on abandonne une heure ou deux à la température ordinaire et enfin on chauffe au bain-marie pendant le même temps. Après refroidissement, on a un mélange coloré en brun, très acide, et rempli de cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque. On sépare ce sel à la trompe, et l'on extrait à l'éther un grand nombre de fois le liquide acide; l'évaporation de l'éther laisse une masse cristalline imprégnée d'un liquide brun. On redissout le tout dans une solution de carbonate de soude, on filtre la solution alcaline, on la lave à l'éther, puis enfin on l'acidule par l'acide sulfurique et l'on extrait à l'éther. On termine la purification par des cristallisations dans l'alcool ou l'acétate d'éthyle: on obtient ainsi des cristaux grenus incolores, fondant à 122° , très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétate d'éthyle, très peu à froid dans la benzine et le chloroforme. Ils répondent à la formule prévue, celle d'un acide bromangé lactique :

Analyses.

- | | | | | | | | |
|------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| I. | $0^{\text{g}}, 3431$ | de substance ont donné | $0^{\text{g}}, 1135$ | H^2O | et | $0^{\text{g}}, 3920$ | CO^2 |
| II. | $0^{\text{g}}, 3409$ | » | » | $0^{\text{g}}, 1178$ | H^2O | et | $0^{\text{g}}, 3884$ |
| III. | $0^{\text{g}}, 3481$ | » | » | $0^{\text{g}}, 3359$ | Ag Br . | | |

D'où, en centièmes

	Trouvé.			Calculé pour $C^5H^7O^3Br$.
	I.	II.	III.	
H.....	3,67	3,83	»	3,59
C.....	31,13	31,06	»	30,76
Br.....	»	»	41,05	41,02

Bromangé lactate de potassium. — L'acide peut être facilement titré alcalimétriquement en présence de phtaléine; on peut déduire de ce titrage une mesure du poids moléculaire :

Titrage alcalimétrique.

Substance employée.....	36,0595
Volume correspondant de liqueur normale de KOH ...	15 ^{cm} 3,9

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^7O^3Br$.
Poids moléculaire ..	192	195

La solution résultant du titrage donne le sel par évaporation dans le vide sec. On purifie ce sel par cristallisation dans l'alcool à 90°; il cristallise en prismes incolores très nets.

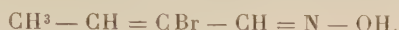
Analyse.

0^g,4300 de substance ont donné 0^g,1598 SO^4K^2 .

D'où, en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^5H^6O^3BrK$.
K.....	16,65	16,73

En mélangeant deux solutions chaudes de bromangé lactate de potassium et de nitrate d'argent, on obtient par refroidissement le bromangé lactate d'argent en aiguilles brillantes, aplaties. Ce sel, très peu soluble dans l'eau froide, noircit lentement à froid, surtout à la lumière; sa solution chaude s'altère très rapidement en déposant de l'argent et du bromure d'argent.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE
 AVEC L'HYDROXYLAMINE : OXIME α -BROMOCROTONIQUE.


On obtient facilement l'oxime α -bromocrotonique en agitant énergiquement l'aldéhyde, ou son acétal, avec la quantité théorique de chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aqueuse froide (dans les premières opérations, on ajoutait ensuite de l'acétate de soude pour neutraliser l'acide chlorhydrique : cette addition a été reconnue inutile ultérieurement). L'aldéhyde ou l'acétal se dissout rapidement, et bientôt l'oxime se sépare sous forme d'un précipité cristallin blanc ou faiblement jaunâtre. La réaction dégage une quantité de chaleur notable, de sorte qu'il est bon de refroidir de temps en temps. Aussitôt que l'odeur piquante de l'aldéhyde a disparu, on recueille le précipité, on le lave à l'eau, puis on le dessèche rapidement dans le vide ; on obtient ainsi des lamelles presque incolores fondant à 110° - 111° , avec un rendement à peu près théorique. Par cristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool, on peut obtenir l'oxime en grandes lames incolores, mais leur point de fusion est alors un peu inférieur au nombre précédent.

Analyses.

- I. $0^{\text{g}},3181$ de substance ont donné $0^{\text{g}},3665$ Ag Br.
 II. $0^{\text{g}},3202$ » » $24^{\text{cm}^3},05$ d'azote humide à $16^{\circ},9$ et sous 742^{mm} .

D'où, en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^6\text{ONBr}$.
	I.	II.	
Br.....	49,03		48,78
N.....	»	8,47	8,53

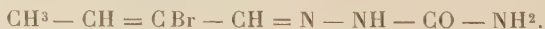
L'oxime α -bromocrotonique, conservée sans précautions

spéciales, s'altère lentement à froid : elle jaunit d'abord, puis se transforme en quelques mois en une masse brune, visqueuse, douée d'une odeur particulière, pénétrante, rappelant un peu celle de la pyridine. Cette altération ne se produit pas sensiblement si l'on conserve l'oxime sous une cloche, en présence d'acide sulfurique, et par conséquent dans une atmosphère parfaitement desséchée. A chaud, la décomposition de l'oxime est beaucoup plus rapide : ayant chauffé 18 d'oxime en tube scellé pour étudier les produits de la décomposition, j'ai vu celle-ci se produire vers 130° avec une violente explosion.

La constitution de l'oxime bromocrotonique pouvait faire espérer que l'action de la potasse sur ce corps, créant transitoirement une liaison acétylénique, donnerait successivement l'oxime tétrolique, puis le méthylisoxazol et la cyanacétone résultant d'isomérisations successives de l'oxime tétrolique (*voir* Chap. III). Plusieurs essais tentés dans cette voie n'ont donné que des résultats à peu près nuls. Cependant, en traitant l'oxime par la potasse alcoolique, on observe encore l'odeur particulière constatée dans la décomposition spontanée de l'oxime, et cette odeur est précisément celle du méthylisoxazol que j'ai préparé ultérieurement (Chap. III).

En traitant l'oxime par une solution chaude de carbonate alcalin, l'odeur précédente est moins nette ; elle est masquée sans doute par une odeur intense d'amandes amères due à de l'acide cyanhydrique qu'on caractérise aisément.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE
AVEC LA SEMICARBAZIDE : SEMICARBAZONE α -BROMOCROTONIQUE.



La semicarbazone bromocrotonique s'obtient à partir de l'acétal et du chlorhydrate de semicarbazide en opérant

exactement comme pour l'oxime. Le produit brut, recristallisé dans l'alcool, forme des aiguilles incolores qui, chauffées progressivement en tube capillaire, commencent à se décomposer dès 175°; au bloc Maquenne elles fondent instantanément à 228°-230°.

Analyses.

I. 0^g, 3386 de substance ont donné 0^g, 3075 Ag Br.

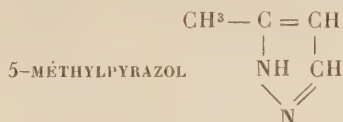
II. 0^g, 1651 » » 29^{cm}³, 65 d'azote humide à 19°, 2 et sous 741^{mm}.

D'où, en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour C ⁵ H ⁸ ON ³ Br.
	I.	II.	
Br.....	38,64		38,83
N.....	»	20,00	20,38

Cette semicarbazone ne s'altère pas sensiblement à la température ordinaire.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE AVEC L'HYDRAZINE.



Malgré plusieurs tentatives, il m'a été impossible d'obtenir un dérivé résultant seulement de l'action de l'hydrazine sur la fonction aldéhydique. Ainsi, si l'on verse de l'hydrate d'hydrazine dans de l'aldéhyde bromocrotonique, même si les deux corps sont dilués dans l'alcool ou l'éther et si l'on refroidit énergiquement, on obtient immédiatement des produits visqueux bruns incristallisables. Si, au contraire, on verse goutte à goutte la solution alcoolique d'aldéhyde dans celle d'hydrazine, il se produit une réaction vive, dégageant beaucoup de chaleur et nécessitant une réfrigération intense, mais, si l'hydrazine

est en excès (un peu plus de 2^{mol} pour 1^{mol} d'aldéhyde), le produit résultant du mélange est à peu près incolore. Par évaporation au bain-marie, on chasse ensuite la majeure partie de l'alcool : le résidu est un liquide un peu huileux, d'odeur faible, tenant en suspension quelques gouttes d'eau contenant du bromhydrate d'hydrazine. Ce résidu est dilué d'éther, la solution éthérée est séchée sur du carbonate de potasse, puis fractionnée. Après départ du dissolvant, et d'un peu d'hydrazine (ou d'hydrate), la température s'élève rapidement, puis vers 170° le liquide entre en ébullition et semble se décomposer : la température des vapeurs monte rapidement vers 200° . Le liquide obtenu, redistillé, passe de 195° à 205° (majeure partie 200° - 201°); il est incolore, un peu huileux, d'odeur pénétrante désagréable; il est miscible à l'eau en toutes proportions. Ces propriétés concordent avec les propriétés connues du 5-méthylpyrazol; craignant de ne pouvoir purifier suffisamment pour une analyse les quelques grammes de produit obtenus, j'ai préféré faire l'identification en préparant quelques dérivés caractéristiques, conformément aux indications données à ce sujet par Knorr ⁽¹⁾ :

1^o Le corps obtenu donne avec le nitrate d'argent ammoniacal un précipité blanc amorphe (dérivé argentique $\text{C}^4\text{H}^5\text{N}^2\text{Ag}$). Avec le nitrate d'argent ordinaire, il donne un dérivé qui cristallise dans l'eau chaude en aiguilles incolores fondant à 121° : c'est le sel double $2\text{C}^4\text{H}^6\text{N}^2, \text{NO}^3\text{Ag}$.

2^o Le corps obtenu dissous dans de l'eau contenant la quantité théorique d'acide chlorhydrique donne, par addition de bichlorure de mercure, un abondant précipité. Ce précipité, recristallisé dans l'eau, fond à 168° - 170° : le dérivé $2\text{C}^4\text{H}^6\text{N}^2, 3\text{HgCl}^2$ est décrit par Knorr qui donne 165° - 168° comme point de fusion.

(1) KNORR, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXIX, p. 225.

3° Le corps obtenu se dissout avec dégagement de chaleur dans le mélange sulfo-nitrique; on termine la réaction en chauffant un peu au bain-marie. Par addition d'un peu d'eau, on précipite un corps solide qui, purifié par cristallisation dans l'eau chaude, forme des prismes incolores fondant à 134°. C'est le 4-nitro-5-méthylpyrazol $C^4H^5(NO^2)N^2$.

4° Une goutte du corps obtenu, hydrogénée par le sodium en présence d'alcool, donne ensuite par addition successive d'acide chlorhydrique et d'un oxydant (bichromate de potasse ou chlorure ferrique) une coloration rouge violacée intense (réaction des pyrazolines).

La formation du 5-méthylpyrazol s'explique facilement : dans une première phase de la réaction, l'hydrazine se combine à l'aldéhyde, mais en même temps, il y a élimination d'une molécule d'acide bromhydrique, grâce à l'hydrazine à excès. Il se forme ainsi transitoirement le composé

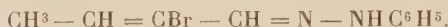


Dans une deuxième phase, cette butinalhydrazine s'isomérisé pour donner le méthylpyrazol. J'ai pu vérifier ultérieurement la réalité de cette transformation (voir Chap. III) : elle correspond précisément à la décomposition apparente observée au cours de la préparation (1).

(1) J'ai constaté incidemment que l'aldéhyde bibromobutyrique, réagissant sur l'hydrazine en excès, se comporte exactement comme l'aldéhyde bromocrotonique : il suffit de faire réagir 1^{mol} d'aldéhyde sur un peu plus de 3^{mol} d'hydrazine. En opérant sensiblement comme ci-dessus, on obtient encore le 5-méthylpyrazol; c'est peut-être actuellement le procédé le plus simple pour préparer ce corps. En appliquant la même méthode au dibromure d'acroléine, Lespieau a récemment préparé le pyrazol (*Comptes rendus*, t. CLIII, 1911, p. 951).

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE
AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE.

I. *Phénylhydrazone α -bromocrotonique*



L'addition de phénylhydrazine à une solution alcoolique ou éthérée d'aldéhyde α -bromocrotonique produit presque instantanément un précipité cristallin, mais le produit ainsi obtenu est extrêmement altérable. Je n'ai réussi à isoler la phénylhydrazone qu'en opérant en milieu acide : on ajoute une solution aqueuse de chlorhydrate de phénylhydrazine (1^{mol}) à une solution aqueuse contenant un léger excès ($1^{\text{mol}},1$) d'aldéhyde bromocrotonique (l'aldéhyde étant très peu soluble, il faut beaucoup d'eau et une agitation préalable assez longue pour obtenir cette solution). Il se produit immédiatement un dépôt cristallin, très ténu, à peu près blanc : on le recueille et on le fait dissoudre dans un peu d'alcool tiède ; par refroidissement on obtient des lamelles sensiblement incolores après deux ou trois cristallisations. Elles fondent en se décomposant vers 125° (au bloc Maquenne).

Analyses.

- I. $0^{\text{g}},2678$ de substance ont donné $0^{\text{g}},2102$ AgBr.
 II. $0^{\text{g}},2246$ » $22^{\text{cm}^3},9$ d'azote humide à $19^{\circ},4$ et sous 752^{mm} .

D'où, en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{BrN}^2$.
	I.	II.	
Br.....	33,39		33,47
N.....	»	11,52	11,71

Cette phénylhydrazone est très instable : elle brunit spontanément à froid en quelques jours, et fréquemment

sa solution alcoolique se colore fortement quand on la chauffe ou qu'on essaie de la concentrer. Ayant constaté que c'est surtout en présence de substances alcalines qu'elle s'altère, j'ai essayé, dans une expérience, d'ajouter à une de ses solutions alcooliques que je voulais concentrer une goutte d'acide chlorhydrique : j'ai constaté alors la formation à chaud d'une très belle et très intense coloration vert émeraude. Cette coloration se détruit à l'ébullition avec formation de produits bruns.

II. *Action de la phénylhydrazine en excès.* — Si l'on chauffe au bain-marie, au réfrigérant ascendant, un mélange de 25g d'acétal bromocrotonique (1^{mol}), 35g de phénylhydrazine (3^{mol}), 100g d'eau et assez d'alcool pour avoir à froid un mélange homogène, ce mélange prend rapidement une teinte orangée foncée, puis se trouble et dépose une huile fortement colorée. Par refroidissement, la quantité de cette huile augmente, puis, au bout d'un temps variable (1 ou 2 jours) celle-ci cristallise (¹). Les cristaux sont exprimés pour éliminer une petite quantité de produits visqueux, puis purifiés par des cristallisations dans l'éther de pétrole : on obtient ainsi des prismes orangés très nets, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'alcool et la benzine, fondant à 117° - 119° mais ne recristallisant par refroidissement qu'avec une extrême lenteur. Ces cristaux ont fréquemment une coloration superficielle violacée assez nette.

Les analyses de ce composé montrent qu'il ne contient pas de brome ; elles concordent avec la formule $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{N}^4$:

(¹) L'eau-mère concentrée donne d'abord une petite quantité de produits huileux puis, par refroidissement, une abondante cristallisation de lamelles de bromhydrate de phénylhydrazine conformément à l'explication de la réaction actuelle donnée au début du Chapitre.

Analyses.

- I. 0^g, 3165 de substance ont donné 0^g, 1947 H²O et 0^g, 8376 CO².
 II. 0^g, 1814 » 33cm³, 2 d'azote humide à
 19°, 4 et sous 759mm.

D'où, en centièmes

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁸ N ⁴ .
	I.	II.	
C	72,16		72,18
H	6,82		6,76
N	»	20,87	21,05

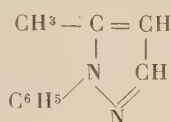
On obtient un corps identique au précédent en faisant agir la phénylhydrazine (2^{mol}) sur la phénylhydrazone bromocrotonique (1^{mol}) préparée antérieurement : à 1^{mol} de phénylhydrazone en solution hydroalcoolique, on ajoute 2^{mol} de phénylhydrazine, et l'on chauffe au bain-marie. Le mélange, primitivement à peu près incolore, jaunit très rapidement, puis se trouble et dépose une huile brune qui cristallise par refroidissement. Les cristaux obtenus, recristallisés dans l'éther de pétrole, sont identiques au corps obtenu dans la préparation précédente; le liquide hydro-alcoolique peu coloré, dont l'huile précédente s'est séparée, donne par évaporation, du bromhydrate de phénylhydrazine.

Les divers essais entrepris pour vérifier la constitution admise au début de ce Chapitre pour le composé orangé précédent ont échoué. Incidemment, j'ai constaté qu'une trace de ce corps se dissout à froid dans l'acide sulfurique concentré en donnant une coloration très foncée ⁽¹⁾

(1) La teinte dépend de la dilution et de l'épaisseur. Ainsi, lorsque dans un tube à essai le liquide est presque opaque, il est rouge violacé par transparence; si l'on agite, la couche mince qui mouille les parois supérieures est verdâtre. Les sels chromiques présentent des phénomènes analogues.

virant au carmin par addition d'une goutte d'acide azotique; ces colorations sont détruites par l'eau.

III. *Action de la potasse sur la phénylhydrazone bromocrotonique. Obtention du 1-phényl-5-méthylpyrazol*



A 1^{mol} de phénylhydrazone bromocrotonique on ajoute peu à peu à froid 1^{mol} de potasse, les deux corps étant en solution alcoolique. Le mélange s'échauffe et dépose du bromure de potassium; au bout de 24 heures on termine en chauffant 30 minutes au bain-marie, puis on sépare le bromure de potassium et on chasse l'alcool. Il reste alors un liquide jaune brun qui semble se décomposer dans une première distillation; le produit recueilli, redistillé, passe en majeure partie de 250° à 255° sous la pression ordinaire. J'ai identifié ce corps avec le 1-phényl-5-méthylpyrazol par les réactions suivantes :

1° Une goutte, additionnée d'alcool et d'un fragment de sodium, puis d'acide chlorhydrique et de bichromate de potasse, donne une coloration carminée intense (réaction des pyrazolines).

2° Avec le chlorure de platine, il donne un sel double fondant en se décomposant à 198°-199° (au bloc Maquenne) conformément au résultat établi par Størmer et Martinsen (1).

3° Le mélange de 1^{mol} du corps et d'un peu plus de 1^{mol} d'iodure d'éthyle, chauffé quelques heures à 100° en tube scellé, donne par refroidissement une masse cristalline brune qu'on lave à l'éther puis qu'on dissout dans l'alcool; par addition d'éther à cette solution, on précipite

(1) STØRMER et MARTINSEN, *Lieb. Ann.*, t. CCCLII, 1907, p. 333.

de très petites aiguilles incolores d'un composé fondant à 207°. C'est l'iodéthylate $C^{10}H^{10}N^2$, C^2H^5I décrit par Claisen et Roosen ⁽¹⁾ (indiqué fondant à 208°).

4° Le corps, oxydé en solution alcaline par le permanganate de potasse, suivant les indications des auteurs précédents, a bien donné l'acide 1-phénylpyrazol-5-carbonique fondant à 183°.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE α -BROMOCROTONIQUE AVEC L'URÉTHANE.

Si l'on agite une solution aqueuse d'uréthane, acidulée par de l'acide chlorhydrique, avec de l'acétal ou de l'aldéhyde bromocrotonique, ou encore si l'on abandonne les corps précédents en solution hydro-alcoolique ou éthérée, on constate dans tous les cas qu'il se forme peu à peu un dérivé solide blanc. Mais il a été impossible de préciser les conditions dans lesquelles il faut se placer pour obtenir une réaction rapide et totale; dans la plupart des cas la réaction se poursuit très lentement, si bien que le mélange abandonné à lui-même dépose encore après plusieurs mois des quantités notables du produit de condensation.

Ce produit est d'ailleurs facilement purifié par des cristallisations dans l'alcool; on obtient ainsi une poudre blanche cristalline, insoluble dans l'eau, fondant à 124°-125° sans décomposition et se conservant sans altération.

Des analyses et une cryoscopie s'accordent avec la formule $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$.

Analyses.

I.	0 ^g ,2577 de substance	ont donné	0 ^g ,1534 H^2O	et	0 ^g ,3780 CO^2 .
II.	0 ^g ,3341	»	»	0 ^g ,1569	AgBr.
III.	0 ^g ,2538	»	»	23 ^{cm³} ,9	d'azote humide à
	20°,6 et sous 760 ^{mm} .				

(1) CLAISEN et ROOSEN, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVIII, 1893, p. 291.

D'où, en centièmes

	Trouvé.			Calculé pour $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$.
	I.	II.	III.	
H.....	6,61			6,03
C.....	40,00			39,19
Br.....		19,96		20,10
N.....			10,69	10,55

Cryoscopie.

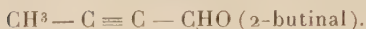
Acide acétique.....	19 ⁵ ,5
Substance employée.....	1 ⁵ ,735
Abaissement observé.....	0 ⁰ ,86

D'où

	Trouvé.	Calculé pour $C^{13}H^{24}O^6BrN^3$.
Poids moléculaire.....	403	398

CHAPITRE III.

Étude de l'aldéhyde tétrorique.

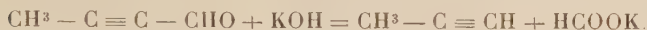


J'ai préparé l'aldéhyde tétrorique par hydrolyse de son acétal : comme dans le cas de l'aldéhyde propargylique, c'est une opération pénible. La principale difficulté est l'entraînement mutuel de l'aldéhyde et de l'alcool; aussi le rendement obtenu est-il très inférieur à celui qui a été indiqué dans la préparation des aldéhydes amyl-, hexyl- et phénylpropargyliques dont les points d'ébullition sont bien plus élevés. Heureusement, la plupart des dérivés de l'aldéhyde peuvent s'obtenir à partir de l'acétal, sans isoler l'aldéhyde; il semble même que cette méthode soit souvent préférable, car l'aldéhyde libre réagit fréquemment avec une violence difficile à modérer.

Les aldéhydes acétyléniques déjà connues ont fait l'objet de travaux assez nombreux ⁽¹⁾. Je n'ai pas repris dans le cas de l'aldéhyde tétrorique toutes les réactions étudiées sur les homologues; je me suis borné à l'étude des réactions qui caractérisent le mieux le type $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CHO}$, c'est-à-dire la coexistence d'une fonction aldéhydique et d'une fonction acétylénique contiguës; j'ai pu, dans plusieurs cas, préciser le mécanisme de ces réactions :

(1) En dehors des articles de Claisen et de Moureu et Delange cités dans l'Introduction, j'ai consulté pour plus de détails les travaux suivants des élèves de Claisen : LÉVY, *Inaugural Dissertation*, München, 1897. — STREITWOLF, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1904. — DRIESSEN, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1898. — LIESKE, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1903. — PELTZ, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1902. — RUDER, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1904. — WEIGAND, *Inaugural Dissertation*, Kiel 1902. — HOENNICKE, *Inaugural Dissertation*, Kiel, 1905. — GERHARDT, *Inaugural Dissertation*, Bonn, 1910.

1° L'aldéhyde tétrolique, suivant une réaction commune à toutes les autres aldéhydes acétyléniques, est décomposée immédiatement par les alcalis en allylène et formiate alcalin :

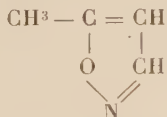


2° Le terme final de l'action de l'hydroxylamine sur les aldéhydes acétyléniques est un isoxazol dont la formation est vraisemblablement précédée de celle d'une oxime; une telle oxime avait pu être isolée, en effet, dans le cas de l'aldéhyde phénylpropargylique (1).

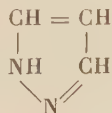
A partir de l'aldéhyde tétrolique, j'ai pu moi-même isoler l'oxime :



et montrer que celle-ci se transforme lentement à froid, rapidement à chaud, et surtout par distillation avec de l'eau, et α -méthylisoxazol (2) :



3° Les résultats obtenus antérieurement dans l'action de l'hydrazine sur les aldéhydes acétyléniques ont été variables. Tandis que l'aldéhyde propargylique a donné directement le pyrazol (3) :



(1) DRIESSEN, WEIGAND, *loc. cit.*

(2) CLAISEN (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) est arrivé à des résultats identiques; il provoque l'isomérisation instantanée de l'oxime en méthylisoxazol par l'action des alcalis.

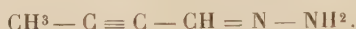
(3) STREITWOLF, *loc. cit.*

l'aldéhyde phénylpropiolique n'a donné que l'azine ⁽¹⁾ :



Quant aux aldéhydes amyl- et hexylpropioliques, elles n'ont donné aucun produit défini.

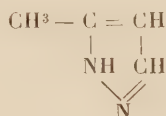
A partir de l'aldéhyde tétrolique, j'ai pu préparer d'abord un dérivé hydrazinique, la 2-butinalhydrazine :



Celle-ci, réagissant sur une nouvelle molécule d'aldéhyde, a donné l'azine :



D'autre part, la butinalhydrazine s'isomérise à chaud, sous l'influence d'une trace de potasse, et donne alors le 5-méthylpyrazol :



Enfin, la butinalhydrazine, comme tous les dérivés hydraziniques $\text{R} - \text{CH} = \text{N} - \text{NH}^2$ étudiés par Curtius et Pflug (20), se condense avec l'isosulfocyanate de phényle pour donner la phénylthiosemicarbazone tétrolique :



4° L'action de la phénylhydrazine a seulement été étudiée sur les aldéhydes propargylique et phénylpropargylique : tandis que la première a conduit au 1-phénylpyrazol ⁽³⁾, la seconde a donné une phénylhydrazone, sous deux formes stéréoisomères ⁽⁴⁾.

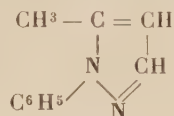
(1) DRIESSEN, *loc. cit.*

(2) CURTIUS et PFLUG, *J. Pr.*, 2^e série, t. XLIV, p. 537.

(3) STREITWOLF, *loc. cit.*

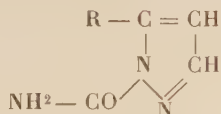
(4) DRIESSEN, LIESKE, *loc. cit.*

L'aldéhyde tétrolique se comporte exactement comme son homologue inférieur et donne le 1-phényl-5-méthylpyrazol :

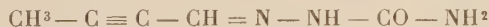


Bien que la formation de ce corps soit très vraisemblablement précédée de celle d'une phénylhydrazone, celle-ci n'a pu être isolée.

5° La semicarbazide a donné des produits de condensation avec les divers aldéhydes acétyléniques connues, mais la constitution des dérivés obtenus ne semble pas clairement établie dans tous les cas. Ainsi, tandis que l'aldéhyde propargylique donne probablement la semicarbazone normale ⁽¹⁾, Moureu et Delange admettent, pour des dérivés obtenus à partir des trois autres aldéhydes, une constitution cyclique ⁽²⁾ :



Dans le cas de l'aldéhyde tétrolique, j'ai d'abord obtenu sans difficulté la semicarbazone normale :



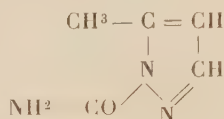
⁽¹⁾ PELTZ, *loc. cit.*

⁽²⁾ MOUREU et DELANGE (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 1337).

Le produit de condensation de l'aldéhyde phénylpropiolique et de la semicarbazide, obtenu en 1904 par Moureu et Delange, avait déjà été préparé en 1898 par Driessen dans des conditions à peu près identiques. Bien que les points de fusion indiqués (130° par Driessen; 137°-138° au bloc Maquenne, et décomposition dès 125° du tube capillaire par Moureu et Delange) soient un peu différents, il est vraisemblable que ces produits sont identiques.

régénérant l'aldéhyde par ébullition avec un acide dilué.

Mais ultérieurement, ayant préparé d'autre part (Chap. IV) l'isomère cyclique :



j'ai pensé qu'il devait être possible d'arriver à ce dernier corps en partant de la semicarbazone précédente : j'y suis en effet parvenu en traitant la semicarbazone tétrolique par la potasse aqueuse. Donc, dans les trois cas de l'oxime, de la semicarbazone et du dérivé hydrazinique, la potasse provoque des fermentures de chaînes analogues.

6° L'action de l'uréthane sur les aldéhydes acétyléniques n'avait pas été essayée antérieurement. J'ai obtenu ainsi très facilement un dérivé très stable, fondant sans décomposition, et permettant de caractériser aisément l'aldéhyde tétrolique. Sa constitution est :



L'urée se condense aussi avec l'aldéhyde tétrolique, mais pour donner un dérivé complexe.

7° L'action de l'aniline et des bases homologues sur les aldéhydes propargylique et phénylpropargylique a fait l'objet de travaux assez étendus. Le résultat de ces recherches est qu'avec l'aniline par exemple on peut obtenir deux sortes de dérivés :

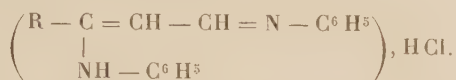
1° Par combinaison de l'aldéhyde avec l'aniline, molécule à molécule, on peut obtenir un anilide ⁽¹⁾



(1) DRIESSEN, PELTZ, LIESKE, *loc. cit.*

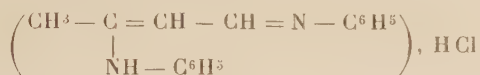
Les dérivés de ce genre sont d'ailleurs très altérables.

2° En opérant au contraire en présence d'un excès de chlorhydrate d'aniline, on obtient facilement ⁽¹⁾ des dérivés très stables colorés en jaune orangé, pour lesquels on a admis la constitution suivante :



Ces dérivés sont donc des sels. Les bases correspondantes ont pu être isolées; on peut les considérer comme les dianilides de l'aldéhyde-cétone $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$ sous sa forme énolique $\text{R} - \text{C}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CHO}$.

Il a été impossible, à partir de l'aldéhyde tétrolique, d'obtenir avec l'aniline un dérivé du premier type. Mais j'ai préparé aisément le dérivé



bien cristallisé et coloré en jaune orangé comme ses homologues.

PRÉPARATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE.

L'hydrolyse de l'acétal tétrolique par les acides étendus est facile à constater, même à froid : il suffit d'agiter quelques instants un peu d'acétal avec de l'eau acidulée pour percevoir l'odeur piquante de l'aldéhyde tétrolique. D'autre part, à froid, l'hydrolyse ne semble pas être complète, à moins d'opérer en présence de beaucoup d'eau acidulée, ce qui rendrait l'extraction ultérieure de l'aldéhyde presque impossible; on est ainsi conduit à opérer à chaud. On constate alors qu'il apparaît des produits de polymérisation colorés; après divers essais on a cru recon-

(1) PELTZ, LIESKE, *loc. cit.*

naître que ces produits étaient moins abondants quand on emploie pour l'hydrolyse l'acide oxalique, et l'on s'est arrêté au mode opératoire suivant :

A une solution de 20^g d'acide oxalique cristallisé dans 200^g d'eau, chauffée au bain-marie vers 60°, on ajoute 50^g d'acétal tétrolique. Le ballon contenant le mélange, surmonté d'un long tube de verre mince formant réfrigérant, est agité énergiquement dans le bain-marie; au bout de 15 minutes environ, l'acétal est dissous et le mélange est légèrement coloré en jaune. On distille alors, et l'on recueille 50^{cm³} environ de liquide; cette solution hydroalcoolique d'aldéhyde est extraite à l'éther, et la solution étherée est séchée au sulfate de soude. On chasse ensuite la majeure partie de l'éther sous la pression normale, puis on fractionne le résidu sous pression réduite, le réfrigérant employé étant un serpentín de verre mince plongé dans un mélange de glace et de sel, de même que le ballon où l'on recueille les produits condensés. On recueille ainsi une première fraction bouillant au-dessous de 20° sous 15^{mm} environ, une deuxième bouillant de 20° à 30° (majeure partie 21°-23°) et une troisième bouillant principalement de 60° à 70°.

La première fraction contient surtout de l'alcool, la troisième de l'acétal non hydrolysé; la deuxième fraction contient l'aldéhyde; on la fractionne de nouveau, cette fois sous la pression ordinaire, ce qui donne encore un peu d'alcool et ensuite un liquide bouillant de 100° à 110° qui constitue l'aldéhyde tétrolique brute. (Rendement 8^g à 9^g, soit 35 pour 100 environ du rendement théorique). Pour obtenir l'aldéhyde aussi pure que possible, on réunit le produit brut (100°-110°) de plusieurs opérations semblables à la précédente, on le fractionne encore à plusieurs reprises, et l'on termine en distillant le produit final sous pression réduite après l'avoir laissé en contact 24 heures avec du chlorure de calcium anhydre pulvérisé. On obtient ainsi

un liquide incolore, mobile, d'odeur extrêmement irritante, bouillant à 106°, 5-107° sous la pression ordinaire et à 27°-28° sous 34^{mm}, cristallisant facilement dans la neige carbonique en aiguilles fondant ensuite à — 26°.

L'aldéhyde tétrolique est un peu soluble dans l'eau.

$$d_4^{20} = 0,944, \quad d_{17}^{20} = 0,9265, \quad n_D^{17} = 1,4467.$$

Elle se conserve sans autre altération qu'une légère coloration jaune qui ne tarde pas à se produire, mais n'augmente plus avec le temps (1).

Analyse.

0^g, 3471 de substance ont donné 0^g, 1920 H²O et 0^g, 8910 CO².

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁴ O.
C	70,00	70,58
H	6,14	5,88

Malgré plusieurs essais de purifications nouvelles, les nombres obtenus dans de nouvelles analyses sont restés, à quelques millièmes près, identiques aux précédents. En dehors de la difficulté de combustion complète fréquemment observée chez les composés acétyléniques, cela pourrait provenir aussi de la présence d'une petite quantité d'alcool dans l'aldéhyde (2).

Remarques. — I. Dans la préparation précédente, la première distillation, sous pression réduite, est évidemment une cause de perte notable. Mais si l'on cherche à

(1) Dans son récent travail déjà cité, Claisen (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) n'a pas isolé l'aldéhyde tétrolique pure; il donne comme point d'ébullition 103°-110°.

(2) On peut observer, à ce sujet, que ni Claisen ni ses élèves n'ont publié aucun nombre d'analyse pour l'aldéhyde propargylique, ni récemment pour l'aldéhyde tétrolique.

faire sous la pression ordinaire ce premier fractionnement, il se forme pendant l'opération une quantité de produits résineux qui représente une perte encore plus grande.

II. La principale difficulté rencontrée dans l'isolement de l'aldéhyde est la séparation de ce corps et de l'alcool; on peut avoir un peu plus rapidement un produit à peu près pur, mais avec un rendement moins bon, en diluant d'eau la solution hydro-alcoolique d'aldéhyde obtenue par distillation de l'acétal avec l'acide oxalique : on provoque ainsi la séparation d'une couche plus légère qui, après dessiccation, donne par une ou deux distillations un produit bouillant bien.

III. L'élimination de l'alcool semble *a priori* devoir s'obtenir facilement par l'action du chlorure de calcium. Or, si l'on ajoute du chlorure de calcium au mélange d'alcool et d'aldéhyde (obtenu à la suite de l'extraction à l'éther) on constate un échauffement très notable; la masse pâteuse obtenue ne dégage ensuite dans la distillation sous pression réduite qu'une faible quantité d'aldéhyde, et si l'on traite par l'eau le résidu, on en extrait finalement une quantité assez considérable d'acétal. Il semble donc que, sous l'action du déshydratant, il y ait eu recombinaison de l'alcool avec l'aldéhyde primitivement libre. On ne peut donc faire agir le chlorure de calcium que lorsque la plus grande partie de l'alcool est déjà éliminée.

L'aldéhyde tétrolique colore le réactif de Schiff et donne nettement la réaction colorée de Fischer-Penzoldt ⁽¹⁾. Elle réduit lentement à froid, rapidement à chaud, le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

Elle s'oxyde d'ailleurs assez rapidement à l'air, comme

(1) Coloration rouge vif d'une solution d'acide diazobenzène-sulfonique en présence d'amalgame de sodium.

l'aldéhyde crotonique : de petites quantités d'aldéhyde, abandonnées au fond de tubes à essais ouverts (ou en général de vases assez profonds pour éviter une évaporation trop rapide) se transforment peu à peu (en 2 ou 3 jours) en un magma cristallin qu'on purifie par cristallisation dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole. On obtient ainsi des aiguilles incolores fondant à 76° - 77° , solubles avec effervescence dans les carbonates alcalins et décolorant le brome : le corps obtenu est donc très vraisemblablement, comme on pouvait s'y attendre, l'acide tétrolique.

Combinaison bisulfitique C^4H^4O , SO^3HNa . — L'aldéhyde tétrolique se combine au bisulfite de soude avec un dégagement de chaleur très notable. Mais pour isoler la combinaison bisulfitique, il faut employer une solution très concentrée de bisulfite récemment préparée, qu'on mélange à l'aldéhyde à raison de 2^{vol} de bisulfite pour 1^{vol} d'aldéhyde. Le mélange, refroidi dans la glace, ne tarde pas à cristalliser; on essore les cristaux, qui sont incolores, on les lave avec un peu d'eau alcoolisée additionnée d'un peu d'aldéhyde, puis on les dessèche à froid dans le vide. Chauffés, ils jaunissent, puis ils se décomposent en répandant l'odeur de l'aldéhyde.

Analyse.

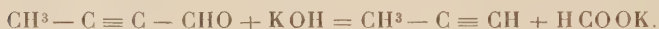
0^g,4429 de substance ont donné 0^g,1815 SO^4Na^2 .

D'où, en centièmes,

	Calculé
Trouvé.	pour C^4H^4O , SO^3HNa .
Na.....	13,27
	13,37

Cette combinaison bisulfitique est très soluble dans l'eau. Elle peut être recristallisée à chaud dans l'alcool, mais comme une partie se dissocie alors en donnant du bisulfite de soude insoluble dans l'alcool, le produit recristallisé est moins pur que le produit brut.

Décomposition de l'aldéhyde tétrolique par les solutions alcalines. — Cette décomposition, qui est une propriété générale des aldéhydes acétyléniques, s'observe avec la plus grande facilité dans le cas de l'aldéhyde tétrolique; même à froid on constate que, si l'on ajoute à un peu d'aldéhyde une solution de potasse, l'odeur piquante disparaît rapidement et si l'on chauffe il se dégage un gaz qui précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal : c'est de l'allylène. Quant à la solution alcaline résiduelle, on y caractérise aisément un formiate; la décomposition se fait donc bien suivant l'équation :



CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'HYDROXYLAMINE.

I. *Oxime tétrolique* $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{N} - \text{OH}$.

20^g d'acétal tétrolique sont agités énergiquement avec une solution de 10^g,5 de chlorhydrate d'hydroxylamine dans 90^g d'eau bien froide. Il est indispensable d'éviter tout échauffement pendant l'opération; et pour cela on plonge fréquemment dans la glace le vase contenant le mélange. Au bout d'un quart d'heure environ, l'acétal est entièrement dissous, on abandonne alors le mélange plongé dans l'eau glacée : il s'y précipite bientôt de fines aiguilles incolores ⁽¹⁾. Ces cristaux sont recueillis; l'eau-mère, extraite à l'éther, donne encore une petite quantité de cristaux qu'on réunit aux précédents, et le tout est séché rapidement sur une plaque de porcelaine poreuse. (Rendement : 11^g,5, théorie : 11^g,7). L'oxime brute ainsi obtenue est ensuite recristallisée dans la benzine ou l'éther

(1) On peut remarquer, comme on l'a déjà constaté pour l'aldéhyde bromocrotonique, qu'il est inutile de mettre en liberté l'hydroxylamine par une substance alcaline; l'oxime se forme à froid en liqueur acide. Il en sera de même de la plupart des autres dérivés étudiés.

de pétrole; elle se dépose par refroidissement en aiguilles incolores, très fines, pouvant atteindre plusieurs centimètres de longueur. Elle est inodore, se sublime nettement vers 100°, fond à 108°-109° et se décompose brusquement quelques degrés plus haut.

Analyse.

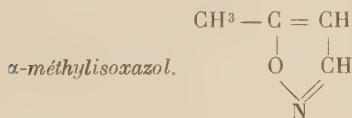
0^g, 1941 de substance ont donné 29^{cm}³ d'azote humide à 21° et sous 756^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁵ ON.
N	16,89	16,86

Ce dosage présente quelques difficultés, dues à la facile transformation de l'oxime en méthylisoxazol volatil. Dans l'analyse précédente, on a supprimé cette cause d'erreur en enfermant l'oxime dans une ampoule en verre mince scellée; un agitateur passant dans le bouchon du tube à combustion pouvait être poussé de quelques millimètres vers l'intérieur de façon à briser l'ampoule, mais seulement après que tout l'air de l'appareil avait été éliminé, et qu'une bonne partie de l'oxyde de cuivre placé en avant de la matière était portée au rouge (1).

II. *Isomérisation de l'oxime tétrolique.*



L'oxime tétrolique est instable; conservée à froid, en vase clos, elle ne tarde pas à se liquéfier partiellement en

(1) Claisen (*Ber.*, t. XLIV, 1911, p. 1161) a obtenu l'oxime tétrolique par un mode opératoire à peu près identique au précédent; il donne 103° comme point de fusion et a observé la même difficulté que ci-dessus dans le dosage d'azote.

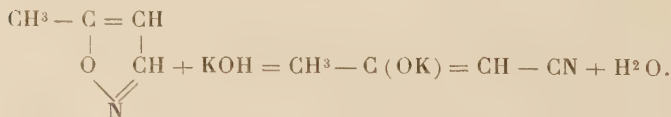
même temps qu'elle prend une odeur spéciale, aromatique et pyridique à la fois. Cette même odeur se manifeste dans la décomposition brusque de l'oxime par la chaleur, ou encore lorsqu'on fait bouillir l'oxime avec de l'eau; on a facilement identifié le produit odorant obtenu avec l' α -méthylisoxazol décrit par Claisen (¹).

Si, par exemple, on distille l'oxime avec de l'eau, les vapeurs condensées donnent un liquide qui se sépare en deux couches; l'inférieure, séchée sur le sulfate de soude, puis distillée, bout presque entièrement à 121°-122°; c'est le méthylisoxazol pur, sur lequel on a vérifié, suivant les données de Claisen, les propriétés suivantes :

1° Le corps obtenu, agité avec une solution concentrée de chlorure de cadmium, donne un abondant précipité cristallin (aiguilles). Ce dérivé (C^4H^5ON , $CdCl^2$) est facilement dissocié par la chaleur.

2° Le corps obtenu (0^s,5) chauffé quelques instants au bain-marie, en solution hydro-alcoolique, avec du chlorure de platine (1^s) donne bientôt un précipité cristallin grenu d'un beau jaune $2C^4H^5ON$, $PtCl^4$ se décomposant vers 210°.

3° Le corps obtenu se dissout peu à peu à chaud dans une solution de potasse, l'odeur primitive disparaissant en même temps. On obtient un résultat semblable en traitant le corps par la quantité calculée d'éthylate de soude en solution alcoolique; dans les deux cas, il s'est formé un dérivé alcalin de la cyanacétone (²) par une nouvelle isomérisation du méthylisoxazol :



(¹) CLAISEN, *Ber.*, t. XLII, 1909, p. 65.

(²) Dans le second cas, on peut isoler le dérivé sodé en le précipitant par l'éther de sa solution alcoolique.

En traitant par la quantité théorique de chlorhydrate d'aniline la solution aqueuse ou alcoolique du dérivé alcalin précédent, on obtient en effet facilement l'anilide de la cyanacétone, qui cristallise en aiguilles incolores fondant à 113°.

Pour préparer l' α -méthylisoxazol à partir de l'acétal tétrolique, il est d'ailleurs inutile d'isoler l'oxime : il suffit de mélanger l'acétal (1^{mol}) avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine (1^{mol}) et d'agiter, sans refroidir, jusqu'à dissolution complète de l'acétal. On distille ensuite, ce qui donne une solution hydro-alcoolique de méthylisoxazol à laquelle on ajoute un égal volumè d'une solution concentrée de chlorure de cadmium (1) : il se produit bientôt une abondante cristallisation de sel double $C^4 H^5 ON, CdCl^2$.

Au bout de quelques heures, on sépare ce sel, on le sèche à froid de façon à éliminer l'alcool qu'il retient par interposition, puis on le décompose par distillation avec l'eau : le méthylisoxazol, assez peu soluble dans l'eau pure, forme la couche inférieure du mélange condensé. A partir de 10^g d'acétal tétrolique on a ainsi obtenu 5^g,1 de méthylisoxazol (théoriquement 5^g,8, donc 88 pour 100 du rendement théorique).

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'HYDRAZINE.

I. 2-butinaldehyde $CH^3 - C \equiv C - CH = N - NH^2$.

On verse goutte à goutte 7^g (1^{mol}) d'aldéhyde tétrolique dans une solution de 7^g (1^{mol}, 25 environ) d'hydrate d'hydrazine dans 25^{cm}³ d'alcool, cette solution étant refroidie dans un mélange de glace et de sel, et agitée continuellement.

L'odeur de l'aldéhyde disparaît immédiatement ; quand

(1) Poids égaux d'eau et de chlorure de cadmium cristallisé.

l'addition est terminée, on dessèche au sulfate de soude la solution alcoolique limpide obtenue, puis on la fractionne sous pression réduite. Après le départ du dissolvant on recueille, de 60° à 70° sous 15^{mm}, un liquide incolore; une nouvelle distillation permet de préciser son point d'ébullition à 63°-65° sous 15^{mm}. Ce liquide, un peu huileux, a une odeur très faible; il est miscible à l'eau, l'alcool, l'éther.

$$d_{18^{\circ},5}^{20^{\circ}} = 0,9768, \quad n_{18^{\circ},5}^D = 1,530.$$

Sous la pression ordinaire, il bout vers 170°, mais avec un commencement d'altération. Il jaunit un peu avec le temps.

Analyses.

- I. 0^g, 2751 de substance ont donné 0^g, 1909 H²O et 0^g, 5903 CO².
 II. 0^g, 1689 » 50^{cm}³, 6 d'azote humide à 17°, 6 et sous 754^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour C ⁴ H ⁶ N ² .
	I.	II.	
C	58,52	»	58,53
H	7,71	»	7,32
N	»	34,23	34,14

La butinalhydrazine réduit la liqueur de Fehling, lentement à froid, rapidement à chaud. Si l'on mélange deux solutions benzéniques de butinalhydrazine et d'acide picrique, on obtient un abondant précipité pulvérulent jaune. Ayant essayé de purifier ce dérivé on a constaté qu'il se dissout dans l'alcool chaud et donne, par refroidissement, de belles aiguilles orangées, mais l'analyse a montré que ces aiguilles étaient du picrate d'hydrazine : le picrate primitif a donc vraisemblablement été décomposé.

II. 2-butinalazine



Si à 1^g,6 (1^{mol}) de butinalhydrazine diluée dans l'éther on ajoute 1^g,4 (1^{mol}) d'aldéhyde tétrolique, on constate que le mélange s'échauffe et prend rapidement une coloration jaune. Par évaporation on obtient une masse cristalline qu'on redissout dans l'alcool chaud : par refroidissement on obtient des aiguilles d'un jaune brillant fondant à 123°-124°. La réaction est quantitative.

Analyse.

0^g, 1290 de substance ont donné 23^{cm}³, 55 d'azote humide à 15°, 4 et sous 761^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁸ N ² .
N	21,26	21,21

III. Condensation de la 2-butinalhydrazine avec l'isosulfocyanate de phényle. Phénylthiosemicarbazone tétrolique



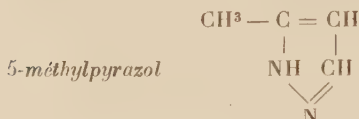
Le mélange équimoléculaire de butinalhydrazine et d'isosulfocyanate de phényle noircit très rapidement à chaud et se transforme en produits goudronneux. Mais le même mélange, abandonné quelques jours à froid, en vase clos, cristallise peu à peu complètement; le produit brut ainsi obtenu est un peu jaunâtre. On le purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool ou dans un mélange d'alcool et d'éther; on obtient ainsi des cristaux grenus à peu près incolores, jaunissant un peu à la longue, et fondant en se décomposant à 114°-116°.

Analyse.

0^g, 1478 de substance ont donné 24^{cm}³, 4 d'azote humide à 14°, 8 et sous 760^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹¹ H ¹¹ N ³ S.
N	19,27	19,35

IV. *Isomérisation de la butinalhydrazine.*

Les propriétés physiques et chimiques précédentes distinguent nettement la butinalhydrazine de son isomère cyclique, le méthylpyrazol; le passage du premier corps au second se fait facilement de la façon suivante : Si l'on distille au bain de paraffine de la butinalhydrazine en présence d'un très petit fragment de potasse, une très vive ébullition se produit lorsque le bain atteint 110° environ, et le thermomètre, atteint par les vapeurs, monte brusquement jusque vers 200°. L'ébullition se maintient ainsi; il peut même être nécessaire d'éloigner le bain de paraffine, l'ébullition devenant trop violente.

Quand l'ébullition spontanée a cessé, on termine la distillation à feu nu; il ne reste dans le ballon qu'un très faible résidu.

Le liquide recueilli, redistillé, passe presque en totalité de 198° à 202° sous la pression ordinaire; il est soluble dans l'eau, possède une odeur pénétrante et désagréable semblable à celle du méthylpyrazol obtenu antérieurement (Chap. II) à partir de l'aldéhyde bromocrotonique. On l'a identifié facilement avec ce corps par l'obtention des mêmes dérivés (sels doubles avec le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent, dérivé nitré).

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE
AVEC LA PHÉNYLHYDRAZINE.

La phénylhydrazine réagit facilement sur l'aldéhyde tétrolique, mais, quel que soit le mode opératoire, on n'a jamais obtenu que des produits de condensation huileux, colorés, incristallisables. De même, si l'on agite à froid l'acétal avec une solution de chlorhydrate de phénylhydrazine on observe aussi, après la dissolution de l'acétal, la précipitation d'une huile dense rougeâtre. Les produits huileux précédents, rassemblés par de l'éther, ont été traités de deux manières :

1^o La solution étherée est séchée au sulfate de soude, puis distillée sous la pression ordinaire. Après départ de l'éther, la température s'élève rapidement, puis le liquide semble se décomposer : le thermomètre plongé dans la vapeur monte alors brusquement vers 240° (1). Le produit obtenu, redistillé, passe à peine coloré au voisinage de 250°.

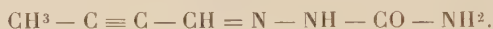
2^o La solution étherée est évaporée au bain-marie, et le résidu traité par un courant de vapeur d'eau : on entraîne ainsi un composé huileux qu'on rassemble par un peu d'éther. Par distillation de cette solution étherée, on obtient immédiatement, sans qu'il y ait ici décomposition apparente d'un corps intermédiaire, un liquide incolore bouillant vers 250°, semblable à celui que donne finalement la méthode précédente. Les deux procédés donnent environ 2^g de produit pour 5^g d'acétal tétrolique (soit 36 pour 100 environ du rendement théorique). Ce produit a été identifié avec le 1-phényl-5-méthylpyrazol comme dans

(1) Le phénomène est tout à fait comparable à celui qu'on observe dans l'isomérisation de la butinaldrazine; on peut alors supposer que la solution étherée contenait primitivement la phénylhydrazone tétrolique, bien que celle-ci n'ait pas pu être isolée.

le Chapitre précédent; en particulier par l'obtention avec l'iodure de méthyle (par simple contact prolongé, à froid) d'un dérivé fondant en se décomposant vers 290° et par sa transformation par oxydation en un acide fondant à 183°.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE
AVEC LA SEMICARBAZIDE.

I. Semicarbazone tétrolique



Ce dérivé s'obtient facilement en agitant l'acétal tétrolique (1^{mol}) avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide (1^{mol}). L'acétal disparaît rapidement et l'on obtient bientôt un précipité pulvérulent un peu jaunâtre; on le sépare et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool. On obtient ainsi des cristaux incolores, grenus, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout à chaud, fondant à 158° et se conservant sans altération.

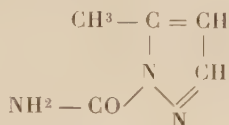
Analyse.

0^g, 1374 de substance ont donné 40^{cm}³, 4 d'azote humide à 17°, 9 et sous 756^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ¹ ON ³ .
N	33,65	33,60

Ce corps a bien la constitution d'une semicarbazone; en effet, si on le distille avec de l'eau acidulée on recueille un liquide d'odeur très piquante ayant les caractères de l'aldéhyde tétrolique.

II. *Isomérisation de la semicarbazone tétrolique : 5-méthylpyrazolcarbonamide-1*

Si l'on abandonne, en vase clos, 2^g de semicarbazone tétrolique finement pulvérisée avec une solution de 1^g de potasse dans 25^{cm}³ d'eau, en agitant de temps en temps, on constate que peu à peu la semicarbazone se dissout. Au bout de 1 ou 2 jours la dissolution est complète, le mélange a pris une légère odeur nullement ammoniacale; il est resté incolore. On sature alors la potasse par du gaz carbonique, puis on ajoute au mélange du carbonate de potasse anhydre; on provoque ainsi la précipitation d'un produit solide qu'il est plus facile de rassembler par agitation avec de l'alcool. La solution alcoolique est séchée au carbonate de potasse, puis évaporée au bain-marie : elle laisse un dépôt cristallin. Ce dépôt se dissout à peu près entièrement à chaud dans un peu de benzine et la solution benzénique donne par refroidissement des aiguilles brillantes fondant à 128°, assez solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, très peu dans l'éther de pétrole.

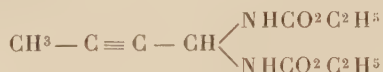
Ayant entrepris l'expérience précédente après avoir préparé, comme il sera exposé dans le Chapitre IV, la 5-méthylpyrazolcarbonamide-1, j'ai identifié le produit actuel avec ce dernier par la comparaison des propriétés physiques ou chimiques, qui sont les mêmes.

Ainsi, le corps obtenu dans l'expérience précédente précipite la solution de nitrate d'argent ammoniacal (le précipité est le dérivé argentique du méthylpyrazol). Chauffé avec une solution d'un acide dilué, il se décompose en dégageant du gaz carbonique; l'odeur du méthylpyrazol se manifeste en même temps. Cette dernière réac-

tion, en particulier, différencie immédiatement le corps obtenu de la semicarbazone dont on était parti.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'URÉTHANE.

2-butinaldiuréthane



5^g (1^{mol}) d'acétal tétrolique sont agités énergiquement, à froid, avec une solution de 6^g,5 (2^{mol}) d'uréthane dans 50^{cm}³ d'eau additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Après dissolution de l'acétal, le mélange est abandonné quelques heures à la température ordinaire; il se transforme peu à peu en une masse blanche pâteuse, formée par l'enchevêtrement d'aiguilles extrêmement fines. Ces cristaux sont séparés à la trompe, puis recristallisés dans l'alcool; on obtient ainsi des aiguilles incolores, flexibles, insolubles dans l'eau et l'éther de pétrole, solubles dans l'alcool et la benzine, très solubles dans le chloroforme. Par évaporation lente de sa solution alcoolique, le corps se dépose en houppes soyeuses, brillantes, rappelant tout à fait l'anhydride sulfurique cristallisé. Il fond à 188°-189° sans décomposition et est nettement sublimable; il se conserve sans altération.

Analyses.

I. 0^g,2355 de substance ont donné 0^g,1519 H²O et 0^g,4483 CO².

II. 0^g,1480 » 16^{cm}³,5 d'azote humide à 25° et sous 762^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁴ N ² .
	I.	II.	
C	51,91	»	52,63
H	7,16	»	7,01
N	»	12,41	12,28

Chauffé à l'ébullition avec un acide étendu, ce dérivé est hydrolysé : il distille un liquide d'odeur piquante, ayant les caractères de l'aldéhyde tétrolique.

CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'URÉE.

En remplaçant, dans la préparation précédente, les deux molécules d'uréthane par une molécule d'urée, on obtient de même, en quelques heures, un très abondant précipité blanc. Mais on n'a pu trouver aucun dissolvant de ce dérivé, qui de plus se décompose sans fondre quand on le chauffe; il a donc vraisemblablement une constitution complexe : on connaît d'ailleurs plusieurs dérivés résultant de la condensation de l'urée avec des aldéhydes, et présentant des caractères analogues.

Distillé avec de l'eau faiblement acidulée, ce dérivé est très facilement hydrolysé : l'aldéhyde tétrolique mise en liberté se rassemble dans le récipient en une couche surnageant l'eau; il est possible que ce soit là le principe d'une méthode d'isolement de l'aldéhyde tétrolique moins pénible que celle qui a été employée ci-dessus. En effet, le dérivé que donne l'urée peut être absolument débarrassé de l'alcool qu'il peut retenir par un séjour suffisant dans le vide; dans l'hydrolyse ultérieure l'aldéhyde, entraînée par l'eau, s'en sépare alors facilement et doit être immédiatement très pure; elle n'est pas du moins mélangée d'alcool si difficile à séparer. La formation de ce dérivé n'ayant été observée que tout à fait à la fin de ce Travail, on n'a pas eu l'occasion de vérifier l'exactitude de ces considérations.

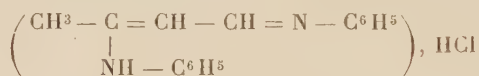
CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE TÉTROLIQUE AVEC L'ANILINE.

L'aniline réagit avec une grande énergie sur l'aldéhyde tétrolique, mais malgré une réfrigération intense ou une grande dilution des deux corps dans divers dissolvants,

cette réaction a toujours donné des produits huileux colorés incristallisables. Au contraire l'action de l'aldéhyde ou de son acétal sur le chlorhydrate d'aniline conduit facilement à un dérivé bien défini.

On agite énergiquement 10^g (1^{mol}) d'acétal tétrolique avec 18^g,3 (2^{mol}) de chlorhydrate d'aniline préalablement dissous dans 100^g d'eau. Le mélange prend rapidement une teinte orangée, s'échauffe, puis dépose une poudre cristalline jaune qu'on recueille après quelques heures. On obtient une nouvelle récolte en chassant l'alcool formé au bain-marie et laissant de nouveau refroidir. Le produit brut est recristallisé dans l'alcool, d'où il se dépose en cristaux agglomérés jaune foncé. Ces cristaux sont très peu solubles dans l'eau froide; chauffés en tube capillaire, ils brunissent au-dessus de 160° et se décomposent ensuite.

La constitution admise pour ce composé :



par analogie avec les résultats établis pour l'aldéhyde propargylique, est d'accord avec les résultats analytiques :

Analyses.

I. 0^g,3130 de substance ont donné 0^g,1649 AgCl.

II. 0^g,1896 » » 17^{cm}³,4 d'azote humide à 24°,9 et sous 765^{mm},5.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁶ H ¹⁷ N ² Cl.
	I.	II.	
Cl.....	13,03	»	13,02
N.....	»	10,27	10,27

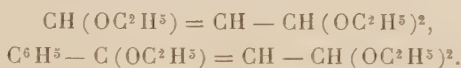
On constate d'ailleurs que ce dérivé est bien un chlorhydrate : sa solution aqueuse précipite instantanément par le nitrate d'argent.

CHAPITRE IV.

Fixation d'alcool sur l'acétal tétrorique.

Acétal- β -éthoxycrotonique.

La fixation d'alcool sur les acétals propargylique et phénylpropargylique sous l'action de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de sodium a été constatée et étudiée par Claisen et ses élèves (1). Les dérivés obtenus résultent de la fixation d'une seule molécule d'alcool sur la liaison acétylénique, le groupement OC^2H^5 se plaçant en β par rapport au carbone aldéhydique (2); les formules de ces dérivés sont donc :



Le second de ces composés, étudié par Lieske, a donné par hydrolyse l'aldéhyde β -éthoxycinnamique à peu près pure dont on a pu préparer quelques dérivés (semicarbazone, thiosemicarbazone).

L'étude de l'autre composé (acétal β -éthoxyacrylique) a donné des résultats plus intéressants : il résulte des expériences de Streitwolf, Ruder, Hoennicke, que le produit essentiel de son hydrolyse doit être la dialdéhyde malonique $\text{CHO} - \text{CH}^2 - \text{CHO}$, peut-être sous sa forme énolique $\text{CH}(\text{OH}) = \text{CH} - \text{CHO}$. Cette dialdéhyde malonique n'a d'ailleurs pas pu être isolée, mais on a pu en obtenir des dérivés à partir du produit brut de

(1) CLAISEN, *Ber.*, t. XXXVI, 1903, p. 3664. — LIESKE, STREITWOLF, RUDER, HOENNICKE, *loc. cit.*

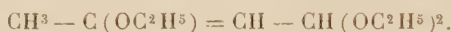
(2) MOUREU et BRACHIN, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXI, 1904, p. 493 et t. XXXIII, 1905, p. 131, ont obtenu des dérivés de constitutions semblables en fixant de l'alcool sur les éthers sels ou les acétones acétyléniques; le groupement OC^2H^5 se place toujours en β par rapport au groupement électronégatif.

l'hydrolyse : diphénylhydrazone, disemicarbazone, dianilide, produits de condensation avec les diazoïques.

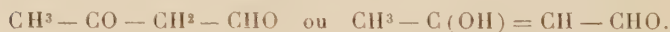
Le dianilide est identique au produit obtenu par la condensation de 2^{mol} d'aniline avec l'aldéhyde propargylique ; de même en faisant agir sur l'hydroxylamine ou sur l'hydrazine le produit d'hydrolyse, on a obtenu, comme avec l'aldéhyde propargylique, l'isoxazol et le pyrazol dont la formation est tout à fait normale.

Les faits précédents m'ont guidé dans l'étude analogue du produit de condensation de l'alcool avec l'acétal tétrolique, condensation qu'on réalise facilement.

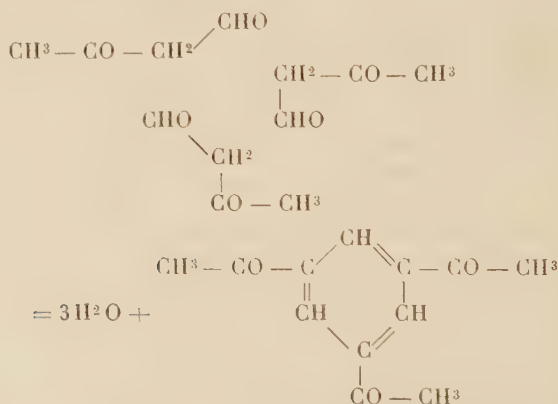
Par analogie, ce composé doit être l'acétal β -éthoxycrotonique :



Il doit donner vraisemblablement, par hydrolyse, l'aldéhyde acétylacétique :



Je n'ai pas pu isoler cette aldéhyde, mais Claisen a montré qu'elle se condense spontanément en donnant le triacétylbenzène (1) :

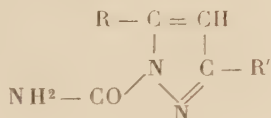


(1) CLAISEN, *Ber.*, t. XXI, 1888, p. 1144.

Or, on obtient facilement ce dernier composé en abandonnant à lui-même le produit d'hydrolyse de l'acétal β -éthoxycrotonique.

J'ai ensuite essayé d'obtenir des dérivés de cette aldéhyde acétylacétique en opérant l'hydrolyse en présence de divers réactifs : plusieurs, tels que l'hydroxylamine et l'aniline m'ont donné les mêmes résultats que l'aldéhyde tétrolique (ce qui concorde avec les résultats rappelés ci-dessus); la phénylhydrazine ne m'a donné, après de nombreuses tentatives, aucun produit défini ⁽¹⁾; enfin le résultat le plus intéressant a été fourni par la semicarbazide.

Ce dernier réactif a donné un dérivé nouveau, isomérique de la semicarbazone tétrolique, mais bien différent. Bouveault ⁽²⁾ ayant obtenu par l'action de la semicarbazide sur l'acétylacétone, et Posner ⁽³⁾ par l'action du même réactif sur des nombreuses β -dicétones, des composés de formule générale :



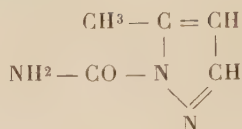
il était vraisemblable d'admettre que le dérivé actuel, obtenu à partir de l'aldéhyde acétylacétique, devait avoir

⁽¹⁾ J'espérais pourtant obtenir ainsi un produit identique au composé $\text{C}^{16} \text{H}^{18} \text{N}^4$ obtenu dans l'action de la phénylhydrazine sur l'acétal bromocrotonique (Chap. II), ce qui aurait vérifié la constitution de ce composé. Dans tous les essais on n'a obtenu que des produits de condensation liquides, visqueux, colorés en rouge brun plus ou moins foncé, ne cristallisant pas et prenant peu à peu une odeur pyrazolique; il peut, en effet, se produire du phénylméthylpyrazol dans la réaction.

⁽²⁾ BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XIX, 1898, p. 77.

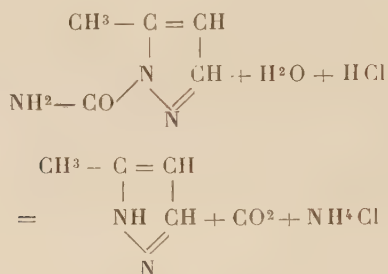
⁽³⁾ POSNER, *Ber.*, t. XXXIV, 1901, p. 3973.

alors la constitution :



Effectivement, ce corps a bien les propriétés générales des dérivés décrits par Posner.

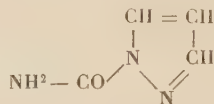
L'acide chlorhydrique le décompose en chlorhydrate d'ammoniaque, acide carbonique et méthylpyrazol suivant la réaction :



Traité par l'azotate d'argent ammoniacal, il donne immédiatement un précipité blanc qui est le dérivé argentique de ce méthylpyrazol ⁽¹⁾.

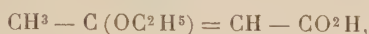
Enfin, j'ai constaté que l'acétal β -éthoxycrotonique s'oxydait spontanément à l'air; une étude sommaire

⁽¹⁾ A ce propos, on peut remarquer qu'il est extraordinaire que la dialdéhyde malonique ait donné avec la semicarbazide une disemicarbazone (obtenue par Ruder) et non pas le composé



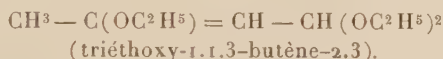
analogue aux précédents, et qui serait leur homologue inférieur le plus simple.

du produit d'oxydation m'a montré que ce produit était l'acide β -éthoxycrotonique



décrit par Friedrich ⁽¹⁾ et par Nef ⁽²⁾. Ce fait est une nouvelle vérification de la constitution admise pour le corps primitif.

PRÉPARATION DE L'ACÉTAL β -ÉTHOXYCROTONIQUE.



On introduit dans un matras de Wurtz 40^g d'acétal tétrolique et une solution de 6^g de sodium dans 100^g d'alcool absolu; puis le matras est scellé et chauffé 10 heures environ à 140° — 150° dans un bain de paraffine. Après refroidissement, on constate que le mélange est à peine coloré; l'ouverture du matras se fait sans difficulté, car il n'y a aucune surpression à l'intérieur. La solution alcoolique est additionnée d'eau, puis on envoie dans le mélange du gaz carbonique de façon à transformer la soude en carbonate : la séparation de l'alcool se fait alors plus facilement. On sépare la couche alcoolique, on lui réunit le produit d'une extraction à l'éther de la couche aqueuse, et l'on sèche le mélange à plusieurs reprises sur du carbonate de potasse calciné. Puis on fractionne, en opérant sous pression réduite dès que l'alcool a été en majeure partie éliminé. Dans ces conditions, il ne passe presque rien au-dessous de 80°; la presque totalité du produit obtenu passe de 82° à 86° sous 15^{mm}; le rendement est de 85 pour 100 environ du rendement théorique.

On a cherché, d'ailleurs sans y parvenir, à préciser

(1) FRIEDRICH, *Lieb. Ann.*, t. CCXIX, p. 328.

(2) NEF, *Lieb. Ann.*, t. CCLXXVI, p. 224.

davantage le point d'ébullition du corps obtenu. Sous la pression ordinaire il distille à 190°-195°; c'est un liquide incolore, assez mobile, d'odeur faible et agréable rappelant un peu l'anis.

$$d_{21}^{20} = 0,908, \quad n_{21}^D = 1,430.$$

Son odeur se modifie spontanément assez vite, mais une nouvelle distillation montre que l'altération correspondante est très faible.

Analyse.

0^g,2532 de substance ont donné 0^g,2440 H²O et 0^g,5930 CO².

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O ³ .
C	63,86	63,88
H	10,70	10,63

HYDROLYSE DE L'ACÉTAL β -ÉTHOXYCROTONIQUE.

L'acétal β -éthoxycrotonique se dissout très rapidement par agitation dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

La solution obtenue, faiblement colorée en jaune, a une odeur particulière, non piquante; elle colore en rouge vif, d'une façon très intense, le chlorure ferrique (¹). Lentement à froid, rapidement à chaud, cette solution dépose un corps solide cristallisé en aiguilles fréquemment colorées par une petite quantité de matières goudroneuses; on recueille ce corps et on le purifie par des cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique; on obtient

(¹) Cette coloration s'observe facilement aussi à partir de l'acétal: il suffit de mettre dans un tube à essai quelques centimètres cubes d'alcool, une goutte d'acétal éthoxycrotonique et une goutte d'une solution aqueuse de chlorure ferrique: la coloration apparaît à froid en quelques minutes et devient ensuite extrêmement intense.

L'hydrolyse de l'acétal se fait aussi par l'eau seule; elle est alors très lente.

finalement des aiguilles incolores fondant à 163°, presque insolubles dans l'eau froide. Ce corps est le triacétylbenzène, comme le vérifie l'analyse suivante :

Analyse.

0^g,2422 de substance ont donné 0^g,1330 H²O et 0^g,6276 CO².

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ¹² O ³ .
C	70,66	70,58
H	6,09	5,88

L'obtention du triacétylbenzène, et la coloration rouge que donne le produit d'hydrolyse avec le chlorure ferrique rendent très vraisemblable la formation transitoire d'aldéhyde acétylacétique : j'ai essayé d'en préparer le dérivé cuprique. Pour cela j'ai distillé la solution aqueuse provenant de l'hydrolyse, immédiatement après la disparition de l'acétal par agitation. Le liquide aqueux obtenu, de réaction acide (1), a été additionné d'une solution d'acétate de cuivre, ce qui donne un mélange vert foncé. Si l'on agite avec de l'éther ce liquide vert, on constate que l'éther prend une belle coloration bleue : il dissout donc un sel de cuivre (autre que l'acétate). Par évaporation de l'éther, ce sel de cuivre cristallise en aiguilles (visibles au microscope). Il a malheureusement été impossible d'obtenir ce sel (vraisemblablement le dérivé cuprique cherché) à l'état pur et en quantité suffisante pour une analyse.

CONDENSATION AVEC L'HYDROXYLAMINE.

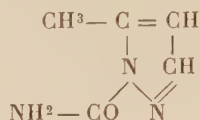
L'acétal β-éthoxycrotonique, agité avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine, s'y dissout

(1) Ce liquide, abandonné à lui-même, donne aussi rapidement des aiguilles de triacétylbenzène.

rapidement et la solution limpide obtenue ne tarde pas à prendre l'odeur caractéristique du méthylisoxazol. On isole facilement celui-ci en distillant la solution et ajoutant aux premières portions recueillies une solution saturée de chlorure de cadmium. De la combinaison cristalline obtenue ($C^4 H^5 NO$, $Cd Cl^2$), on régénère facilement le méthylisoxazol et on le caractérise comme on l'a indiqué au Chapitre précédent.

CONDENSATION AVEC LA SEMICARBAZIDE.

5-MÉTHYLPYRAZOLCARBONAMIDE-1



Les premiers essais de condensation de l'acétal β -éthoxycrotonique avec la solution de chlorhydrate de semicarbazide (seul ou en présence d'acétate de soude), ne semblaient donner aucun résultat net : l'acétal disparaissait rapidement, puis la solution déposait une petite quantité d'un produit blanchâtre, pulvérulent, à peu près insoluble dans tous les dissolvants; en même temps un dégagement lent de gaz carbonique se produisait, dégagement suffisant pour provoquer au bout de quelques heures la rupture du vase en verre mince, bouché, contenant le mélange. J'ai réussi ultérieurement à isoler le produit primitif de la réaction, dont on observe la destruction lente spontanée dans l'expérience précédente; il suffit pour cela d'opérer en présence d'une quantité d'eau assez faible. A une solution de 2^g,8 (1^{mol}) de chlorhydrate de semicarbazide dans 30^{cm}³ d'eau on ajoute 4^g (1^{mol}) d'acétal β -éthoxycrotonique puis on agite énergiquement en évitant toute élévation de température.

Quand l'acétal a disparu, on plonge dans l'eau glacée : il se dépose bientôt des paillettes cristallines qu'on sépare au bout d'un quart d'heure et qu'on sèche rapidement.

On purifie le corps obtenu par une cristallisation dans la benzine ou dans l'éther de pétrole; on obtient ainsi des aiguilles brillantes (benzine) ou des lamelles nacrées (pétrole) incolores fondant à 127° - 128° , très solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'eau et la benzine, peu solubles dans l'éther de pétrole à froid.

Analyses.

I. $0^{\text{g}}, 2136$ de substance ont donné $0^{\text{g}}, 1162$ H_2O et $0^{\text{g}}, 3782$ CO_2 .
 II. $0^{\text{g}}, 1356$ » » 40^{cm^3} , 2 d'azote humide à 24° , 1
 et sous 765^{mm} .

D'où, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^3\text{ON}^3$.
	I.	II.	
C	47,82	»	48,00
H	6,04	»	5,60
N	»	33,31	33,60

La méthylpyrazolcarbonamide, chauffée avec de l'acide chlorhydrique dilué, donne rapidement un dégagement de gaz carbonique. En même temps le liquide prend l'odeur du méthylpyrazol; si l'on élimine ce corps par ébullition il reste une solution où l'on caractérise facilement du chlorhydrate d'ammoniaque. Cette décomposition se produit lentement à froid: elle explique les résultats des expériences préliminaires rappelées plus haut.

Versée dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal, la solution aqueuse de méthylpyrazolcarbonamide donne un précipité blanc pulvérulent; bien qu'on n'ait préparé qu'une quantité très faible de ce composé, on a pu en faire une analyse et vérifier ainsi qu'il constitue bien le dérivé argentique du méthylpyrazol. Traité par les acides, il répand d'ailleurs l'odeur de ce méthylpyrazol.

Analyse.

$0^{\text{g}}, 1240$ de substance ont donné $0^{\text{g}}, 0333$ AgCl .

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^4 H^5 N^2 Ag$.
Ag	56,62	57,14

OXYDATION DE L'ACÉTAL β -ÉTHOXYCROTONIQUE.

A plusieurs reprises, j'ai constaté que les vases qui avaient contenu de l'acétal éthoxycrotonique et étaient ensuite restés quelque temps exposés à l'air présentaient à leur surface de petites quantités d'un produit blanc cristallisé: il était naturel de penser que c'était un produit d'oxydation. C'est ce que j'ai vérifié en envoyant un courant très lent d'oxygène humide dans une petite quantité d'acétal; au bout de 1 ou 2 jours la majeure partie cristallise.

Le corps obtenu cristallise dans l'alcool en prismes incolores fondant à 140° en se décomposant; il semble à peu près insoluble dans l'eau froide. Dans l'eau chaude il se dissout, mais il ne se dépose rien ensuite par refroidissement ni par évaporation. Il y a eu destruction totale du corps; on met d'ailleurs facilement en évidence la production de gaz carbonique. Enfin, ce corps est facilement soluble dans les solutions alcalines; il colore peu à peu le chlorure ferrique en solution hydro-alcoolique. Ces faits ont conduit à admettre que ce corps est identique à l'acide β -éthoxycrotonique ⁽¹⁾ :



dont l'hydrolyse conduit d'abord à l'acide acétylacétique instable, se décomposant à son tour en acétone et gaz carbonique. Cette constitution est d'ailleurs sensiblement d'accord avec l'analyse suivante :

⁽¹⁾ Moureu (*Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 286) a préparé toute une série d'homologues supérieurs de cet acide; leurs propriétés sont tout à fait semblables aux précédentes.

Analyse.

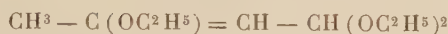
0^g, 1947 de substance ont donné 0^g, 1377 H₂O et 0^g, 3906 CO₂.

D'où, en centièmes,

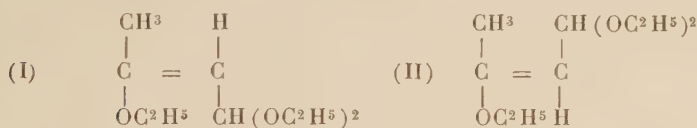
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O ³ .
C	54,70	55,38
H	7,85	7,69

OBSERVATIONS SUR LA COMPLEXITÉ POSSIBLE
DE L'ACÉTAL β-ÉTHOXYCROTONIQUE.

La formule



adoptée pour le corps étudié dans ce Chapitre ne représente pas un corps unique, mais convient à deux isomères stéréochimiques :



Bien que la préparation de ce corps par fixation d'alcool sur l'acétal tétrolique fasse plutôt supposer la constitution (II), on connaît assez d'exemples de passage de l'une à l'autre forme chez des isomères de ce genre pour que l'obtention d'un mélange des deux isomères ne paraisse pas extraordinaire : c'est en effet l'hypothèse la plus vraisemblable qui résulte de diverses observations faites au cours de l'étude du corps; il a cependant été impossible de séparer ces deux isomères :

1^o Malgré plusieurs essais de purification, il a été impossible d'obtenir pour l'acétal β-éthoxycrotonique un point d'ébullition fixe : l'ébullition sous la pression normale commence au voisinage de 190°, puis la température monte régulièrement, sans arrêt sensible, jusque

vers 195°; des rectifications prolongées auraient même plutôt pour effet d'augmenter cet intervalle: ceci s'accorde très bien avec l'hypothèse d'un mélange de deux isomères de points d'ébullition voisins. Il est intéressant de constater que le même fait a été observé dans l'étude de l'acétal β -éthoxyacrylique: Streitwolf indique pour ce corps le point d'ébullition 189°-194°; Ruder donne 85°-90° sous 16^{mm} ou 180°-195° sous la pression ordinaire; Hoennicke donne un intervalle plus grand encore. Par contre, dans le cas de l'acétal β -éthoxycinnamique, le corps obtenu par Lieske bout à point fixe dès la première rectification.

2° Les diverses réactions de l'acétal β -éthoxycrotonique donnent, d'une expérience à l'autre, des rendements variables.

En particulier la transformation en triacétylbenzène est bien plus facile et bien plus complète quand on opère avec un acétal récemment préparé que lorsqu'on emploie un acétal préparé depuis quelque temps, bien que celui-ci ne paraisse pas avoir subi d'altération visible (1). L'existence de deux isomères dans l'acétal β -éthoxycrotonique expliquerait très bien ce fait: l'un des deux isomères seulement donnerait le triacétylbenzène; cet isomère serait abondant dans le produit récemment préparé, et se transformerait lentement en l'autre.

3° La potasse alcoolique, agissant sur l'acétal tétrorique, permet aussi d'obtenir l'acétal β -éthoxycrotonique (2), mais le produit obtenu n'est pas absolument identique à celui qui résulte de l'action de l'éthylate de

(1) Il en est de même de la transformation en acide β -éthoxycrotonique par oxydation.

(2) C'est ainsi que l'acétal éthoxycrotonique existe dans les queues de la préparation de l'acétal tétrorique à partir de l'aldéhyde crotonique, comme on l'a indiqué au Chapitre I.

sodium. Il bout environ 5° plus bas ; il présente les mêmes propriétés chimiques, mais plus difficilement et avec des rendements plus faibles ; il se comporte à ce point de vue comme l'acétal préparé par l'éthylate depuis un temps assez long. Ici encore le mélange de deux isomères expliquerait ces différences ⁽¹⁾.

(1) L'action de la potasse alcoolique ou de l'éthylate de soude sur l'acétal tétrorique doit d'ailleurs donner des produits différents quand on opère à température plus élevée que 150° ; c'est du moins ce qui semble résulter du fait suivant :

Deux matras de Würtz, contenant l'un 39^g d'acétal tétrorique, 30^g de potasse et 100^g d'alcool, l'autre 30^g d'acétal tétrorique et une solution de 4^g,5 de sodium dans 75^g d'alcool, étaient chauffés dans le même bain de paraffine posé sur un fourneau en fonte et recouvert d'un mince couvercle en tôle. Par suite d'un mauvais réglage du foyer, la température s'éleva au dessus de 150° ; quand on s'en aperçut, elle atteignait 200° : on éteignit aussitôt le feu. Cinq minutes après, une explosion se produisit : la bassine en tôle contenant la paraffine fut littéralement écrasée sur le fourneau, celui-ci brisé, et le tout, passant à travers la table de lave du laboratoire épaisse de 8^{cm}, y fit une ouverture de 40^{cm} de diamètre. Vers le haut, les morceaux des matras brisèrent une marquise en verre épais et un jet de paraffine fondue retomba jusque sur le toit du laboratoire. L'explosion s'était produite uniquement dans le sens vertical ; des objets en verre mince placés à peu de distance, latéralement, n'avaient pas souffert.

Une explosion aussi violente ne peut pas s'expliquer seulement par la tension de vapeur de l'alcool à 200° ; la décomposition brusque de produits acétyléniques explosifs a pu, seule, produire des effets aussi brisants.

CHAPITRE V.

Action de la potasse sèche sur l'acétal tétrorique.

J'ai déjà indiqué (Chap. I) qu'ayant d'abord essayé de préparer l'acétal tétrorique par action de la potasse sèche sur les acétals bibromobutyrique ou bromocrotonique, j'avais dû renoncer à cette méthode à cause de la complexité du mélange résultant de cette réaction. J'avais cependant alors étudié suffisamment ce mélange pour y constater la présence d'une quantité notable d'alcool un peu surprenante *a priori*, et pour en isoler de plus un composé d'odeur très pénétrante, bouillant vers 130°, précipitant le chlorure cuivreux ammoniacal et le nitrate d'argent.

Ultérieurement, ayant tenté l'action du sodium sur l'acétal tétrorique, dans l'espoir de réaliser l'isomérisation classique qui m'aurait donné ici l'acétal :



j'observai ici encore la mise en liberté d'alcool (sous forme d'éthylate de sodium surtout) et le seul produit que j'obtins (d'ailleurs impur) sembla identique au composé obtenu dans la réaction précédente par son odeur, son point d'ébullition et la formation de dérivés cuivreux et argentiques.

J'entrepris alors l'isolement de ce corps, et l'étude de sa constitution. Je constatai d'abord que le procédé d'obtention qui semble le meilleur est l'action de la potasse sèche sur l'acétal tétrorique; le sodium a en effet l'inconvénient d'introduire des produits d'hydrogénation, tels que les acétals butyrique et crotonique, de points d'ébullition voisins de celui du corps cherché, et par suite très difficiles à séparer par distillation.

Le corps ainsi obtenu a pour formule brute C^6H^8O ; il dérive donc de l'acétal tétrolique par perte d'alcool suivant la réaction suivante :



La formule de constitution qui m'a semblé la plus probable est la suivante :



Elle me semble résulter des faits suivants :

1^o Le corps donne, avec le nitrate d'argent et le chlorure cuivreux ammoniacal, des précipités explosifs : sa formule doit donc contenir le groupement $CH \equiv C -$.

2^o Hydrolysé par l'acide sulfurique étendu, le corps donne d'abord un produit aldéhydique d'odeur irritante, puis de l'aldéhyde acétylacétique instable qui se polymérise en donnant du triacétylbenzène. Si l'on opère l'hydrolyse en présence d'hydroxylamine ou de semicarbazide, on obtient les dérivés correspondants de l'aldéhyde acétylacétique. Dans le cas de la semicarbazide, si l'on opère en présence d'acide chlorhydrique, on obtient la semicarbazone d'une aldéhyde C^4H^5OCl .

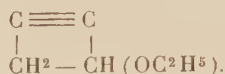
Ces faits prouvent que la formule du corps étudié doit contenir une chaîne en C^4 , et un groupe OC^2H^5 éliminé sous forme d'alcool dans l'hydrolyse.

3^o Si l'on cherche à se rendre compte de la façon dont l'élimination d'alcool peut se produire à partir de la formule développée de l'acétal tétrolique :



on constate qu'elle ne peut se faire (en respectant les valences) qu'à partir d'un des groupes OC^2H^5 , et d'un atome d'hydrogène situé à l'autre extrémité de la chaîne.

On serait ainsi amené à supposer la formation du schéma presque invraisemblable :



Il n'est cependant pas impossible que ce composé cyclique soit un terme de transition dans la réaction : il suffit d'admettre que cette chaîne se rouvre immédiatement au voisinage du carbone éthoxylé pour arriver précisément à la formule linéaire adoptée :



On expliquerait ainsi, d'une façon assez simple, la migration indubitable de la liaison acétylénique.

Si l'on admet pour le corps étudié la formule :



il est vraisemblable que le premier terme de son hydrolyse (d'odeur piquante) est l'aldéhyde :

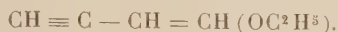


Il résulte alors des faits observés que cette aldéhyde semble réagir avec la plus grande facilité par sa fonction acétylénique, l'aldéhyde acétylacétique et l'aldéhyde $\text{C}^4\text{H}^5\text{OCl}$ dont il est question plus haut résultant respectivement de la fixation de H^2O ou de HCl sur la triple liaison. On peut prévoir, d'après cela, que l'isolement de l'aldéhyde



sera probablement plus pénible encore que celui de l'aldéhyde tétrolique.

PRÉPARATION DE L'ÉTHOXY-1-BUTÈNE-1.2-INE-3.4.



Dans un ballon plongé dans un bain de paraffine à 180°-200°, on introduit 50^g de potasse (titrant 80 pour 100 de KOH environ) qui fond à cette température. Le ballon étant relié à un réfrigérant descendant on introduit goutte à goutte l'acétal tétrolique (50^g) par un entonnoir à robinet, et l'on agite continuellement. Il distille un liquide incolore d'odeur forte et pénétrante, dont le poids (46^g) est peu inférieur au poids d'acétal tétrolique utilisé; il ne reste d'ailleurs dans le ballon, à la surface de la potasse inaltérée, qu'un très faible résidu goudronneux ⁽¹⁾.

Le liquide recueilli est ensuite fractionné sous la pression ordinaire: il commence à bouillir à 78°, et l'on recueille, de 78° à 82°, 15^g d'un liquide à peu près entièrement miscible à l'eau et formé essentiellement d'alcool. Puis la température monte très rapidement jusque vers 125°, et l'on recueille alors la partie principale 125°-140° (20^g). Enfin, la température continue encore à monter jusque vers 180°: le liquide recueilli dans cette dernière fraction (10^g) est un mélange complexe contenant certainement de l'acétal tétrolique inaltéré, et vraisemblablement aussi un peu d'acétal β-éthoxycrotonique dont la formation s'explique aisément à partir de l'acétal tétrolique et de l'alcool mis en liberté dans la préparation.

Les portions 125°-140° provenant de plusieurs opérations semblables sont réunies, puis fractionnées à plusieurs reprises: on isole finalement un liquide bouillant à

(1) J'ai pu constater aussi qu'une petite quantité d'un composé gazeux précipitant en rouge le chlorure cuivreux ammoniacal échappe à la condensation; c'est peut-être de l'acétylène.

126°-130°. Il a été impossible d'obtenir un point d'ébullition mieux défini; ayant constaté que la distillation semblait produire chaque fois une petite altération donnant naissance d'une part à un peu d'alcool, et d'autre part à des produits condensés moins volatils, on a redistillé le corps sous pression réduite : il bout à 29°-33° sous 16^{mm}. Ce liquide a une odeur très pénétrante, nullement piquante d'ailleurs; incolore au moment de sa préparation, il ne tarde pas à se colorer en jaune, puis en rouge orangé.

$$d_{19^{\circ},3}^{0^{\circ}} = 0,862, \quad n_{19^{\circ},3}^D = 1,462.$$

Il précipite en blanc le nitrate d'argent, en jaune plus ou moins foncé le chlorure cuivreux ammoniacal.

Analyses. — Les analyses I et II sont relatives au produit rectifié sous la pression normale; pour les analyses III et IV on a employé un produit redistillé sous pression réduite :

I.	0 ^g , 2269	de substance ont donné	0 ^g , 1798	H ² O	et	0 ^g , 6101	CO ² .
II.	0 ^g , 1999	»	»	0 ^g , 1574	»	0 ^g , 5378	»
III.	0 ^g , 2108	»	»	0 ^g , 1680	»	0 ^g , 5683	»
IV.	0 ^g , 2524	»	»	0 ^g , 1999	»	0 ^g , 6799	»

D'où, en centièmes

	Trouvé.				Calculé pour C ⁶ H ⁸ O.
	I.	II.	III.	IV.	
H	8,80	8,74	8,85	8,79	8,33
C	73,33	73,33	73,52	73,45	75,00

On peut s'expliquer un peu le déficit de carbone anormal ($\frac{1}{50}$ environ) et l'excès d'hydrogène trouvés dans ces analyses. D'une part un déficit semblable a été fréquemment constaté dans la combustion des composés acétyléniques; d'autre part, si, comme on a cru l'observer, la distillation altère le corps en donnant d'une part de

l'alcool et d'autre part des produits polymérisés, le produit distillé contiendra toujours un peu d'alcool dont la présence faussera dans le sens observé les résultats analytiques; on peut constater d'ailleurs que le déficit de carbone est un peu moindre dans les deux dernières analyses faites avec le produit distillé sous pression réduite.

La formule C^6H^8O concorde d'ailleurs avec le fait que le corps dérive de l'acétal tétrolique par perte d'alcool, d'après la réaction suivante :



Une mesure cryoscopique n'a donné qu'une vérification assez mauvaise de la formule précédente; une vérification meilleure et plus importante a été donnée par l'analyse du dérivé argentique :

Cryoscopie.

Acide acétique.....*	39°,
Substance employée.....	0°, 779
Abaissement observé	0°, 73

D'où

	Trouvé.	Calculé pour C^6H^8O .
Poids moléculaire	106	96

Dérivé argentique. — On obtient facilement ce dérivé en mélangeant le corps dilué dans un peu d'alcool avec une solution aqueuse contenant la quantité théorique de nitrate d'argent ammoniacal ⁽¹⁾ : il se produit un précipité blanc d'aspect amorphe qui, examiné au microscope polarisant, présente les caractères d'une masse cristalline. Ce précipité est recueilli, lavé à l'alcool, puis à l'éther,

(¹) Le corps précipite aussi la solution aqueuse de nitrate d'argent ordinaire, mais, dans ce cas, l'acide azotique mis alors en liberté ne tarde pas à hydrolyser le précipité en y créant une fonction aldéhyde réductrice, ce qui explique que le précipité obtenu dans ces conditions noircit rapidement.

et enfin séché 48 heures dans le vide sulfurique. Ce dérivé est assez instable, il déflagre à chaud en donnant un nuage de fumée noire et un résidu blanc d'argent métallique spongieux. Il s'altère lentement, noircit, et répand alors une odeur rappelant celle du produit primitif.

Analyse.

0^g, 2460 de substance ont donné 0^g, 1731 AgCl.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ O Ag.
Ag	52,92	53,20

HYDROLYSE DE L'ÉTHOXY-1-BUTÈNE-1.2-INE-3-4.

L'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 se dissout rapidement par agitation avec de l'eau acidulée par quelques gouttes d'acide sulfurique : l'odeur primitive disparaît et fait place à une odeur piquante rappelant celle de l'aldéhyde tétrolique ; la solution obtenue réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Ce produit aldéhydique d'odeur piquante est d'ailleurs instable ; si l'on abandonne la solution à elle-même, son odeur disparaît peu à peu et bientôt, si la solution n'est pas trop diluée, il se forme un précipité cristallin peu coloré ⁽¹⁾. Les cristaux obtenus, purifiés par de nouvelles cristallisations dans l'alcool ou l'acide acétique, sont des aiguilles incolores fondant à 163°, et identiques au triacétylbenzène préparé dans le Chapitre précédent.

La formation de triacétylbenzène est d'ailleurs précédée vraisemblablement de celle d'aldéhyde acétylacétique ; on constate, par exemple, que si l'on étudie l'action sur le chlorure ferrique du liquide résultant de l'hydrolyse, la coloration rouge foncé qui se produit n'est pas

(1) On obtient le même résultat, mais bien plus lentement, par action de l'eau seule, en l'absence d'acides.

immédiate au début de l'hydrolyse, tandis qu'elle le devient ensuite, lorsque le groupement



est réalisé.

Il résulte de l'expérience précédente que l'isolement du premier terme de l'hydrolyse (produit aldéhydique d'odeur piquante, vraisemblablement $CH \equiv C-CH^2-CHO$) doit être, sinon impossible, du moins très difficile; j'ai alors cherché à le faire entrer en combinaison avec les réactifs habituels de la fonction aldéhyde.

ACTION DU PRODUIT D'HYDROLYSE PRÉCÉDENT SUR L'HYDROXYLAMINE.

L'éthoxy-1-butène-1,2-ine-3,4, agité avec une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine, se dissout rapidement. Mais il a été impossible d'extraire une oxime de la solution obtenue; celle-ci, abandonnée à elle-même, ne tarde pas à prendre l'odeur du méthylisoxazol. On extrait alors facilement ce dernier corps en distillant la solution; aux premières portions recueillies ($\frac{1}{10}$ du volume total), on ajoute une solution concentrée de chlorure de cadmium, ce qui produit bientôt un abondant dépôt cristallin du sel C^4H^5ON , $CdCl^2$. Cette combinaison, séchée d'abord à froid pour éliminer l'alcool, est ensuite décomposée par distillation avec l'eau; on recueille ainsi une petite quantité d'un liquide incolore présentant bien les propriétés du méthylisoxazol α , rappelées au Chapitre III.

Le produit d'hydrolyse de l'éthoxy-1-butène-1,2-ine-3,4 se comporte donc, dans le cas actuel, comme l'aldéhyde acétylacétique.

ACTION DU PRODUIT D'HYDROLYSE PRÉCÉDENT SUR LA SEMICARBAZIDE LIBRE.

D'une part, on prépare une solution de semicarbazide libre (1^{mol}) en dissolvant dans 20^{cm^3} d'eau $2^g,3$ de chlor-

hydrate de semicarbazide et 1^g, 1 de carbonate de soude; d'autre part on agite 2^g d'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 (1 mol) avec 20^{cm³} d'eau et une goutte d'acide sulfurique, jusqu'à dissolution complète; enfin on mélange les deux solutions. Il se produit un échauffement notable, et un très faible précipité qu'on sépare. La solution est ensuite évaporée rapidement dans le vide sec et le résidu cristallin (contenant du chlorure de sodium) est repris par la benzine bouillante; celle-ci, suffisamment concentrée, dépose des aiguilles brillantes qui, après une nouvelle cristallisation, sont incolores et fondent à 127°; dans l'éther de pétrole les cristaux obtenus sont des lamelles nacrées; le corps ainsi préparé est très soluble dans l'alcool, notablement dans l'eau.

Analyse.

0^g, 1031 de substance ont donné 30^{cm³}, 9 d'azote humide à 24°, 8 et sous 759^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁷ ON ³ .
N	33,28	33,60

L'identité de ce corps avec la méthylpyrazolcarbonamide décrite au Chapitre précédent, suggérée par les propriétés physiques et l'analyse précédente, est encore vérifiée par l'action sur l'acide chlorhydrique et sur l'azotate d'argent (*voir* Chap. IV).

Vis-à-vis de la semicarbazide, le produit de l'hydrolyse de l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 se comporte donc encore comme l'aldéhyde acétylacétique.

ACTION DE L'ÉTHOXY-1-BUTÈNE-1.2-INE-3.4 SUR LE CHLORHYDRATE
DE SEMICARBAZIDE.

Si l'on agite directement l'éthoxy-1-butène-1.2-ine-3.4 avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarba-

zide, on obtient très rapidement un abondant précipité blanc jaunâtre ; il y a en même temps un dégagement de chaleur notable, de sorte qu'il est bon de refroidir pendant l'agitation. Le précipité obtenu est insoluble dans l'eau et peu soluble dans les différents dissolvants organiques ; il cristallise dans l'alcool ou dans l'acide acétique en aiguilles à peu près incolores fondant en se décomposant vers 165°.

Analyses.

- I. 0^g, 2734 de substance ont donné 0^g, 1319 H²O et 0^g, 3761 CO²
 II. 0^g, 1962 » » 0^g, 1763 Ag Cl.
 III. 0^g, 1264 » » 28cm³, 2 d'azote humide à 21°, 9 et sous 763^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.			Calculé pour C ⁵ H ⁸ ON ³ Cl.
	I.	II.	III.	
C	37,49	»	»	37,15
H	5,35	»	»	4,95
Cl	»	21,98	»	22,21
N	»	»	25,26	26,00

Cette composition C⁵ H⁸ ON³ Cl est celle de la semi-carbazone d'une aldéhyde C⁴H⁵ O Cl. Les faits suivants confirment cette hypothèse :

Si l'on distille ce dérivé avec de l'acide sulfurique dilué, on recueille de l'eau tenant en suspension des gouttes huileuses denses ; ce liquide a une odeur piquante, et des réactions aldéhydiques nettes : propriétés réductrices, coloration du réactif de Schiff. Mélangé à une solution de nitrate d'argent, ce liquide ne donne rien à froid, mais si l'on chauffe en présence d'acide azotique il se dépose du chlorure d'argent, ce qui prouve que le chlore était à l'état de combinaison organique, et non à l'état d'acide chlorhydrique. On obtient d'ailleurs directement un liquide ayant des propriétés semblables en hydro-

lysant l'éthoxy-1-butène-1,2-ine-3,4 par l'acide chlorhydrique en excès; on n'obtient pas alors de triacétylbenzène mais seulement des gouttelettes huileuses qui constituent vraisemblablement l'aldéhyde C^4H^5OCl ; par addition de chlorhydrate de semicarbazide on reforme la semicarbazone précédente.

Donc, dans le cas actuel, il y a eu à la fois hydrolyse de l'éthoxy-1-butène-1,2-ine-3,4, et fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique sur la triple liaison; on peut donc supposer que l'aldéhyde C^4H^5OCl a l'une des constitutions :



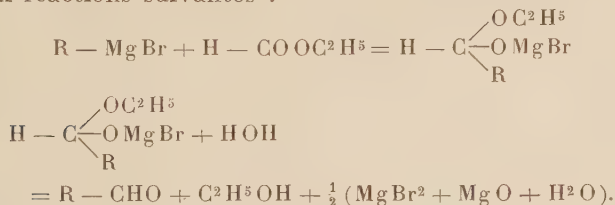
Mais c'est seulement une étude approfondie de ce corps qui permettra d'affirmer quelque chose sur ce sujet.

CHAPITRE VI.

Essais de préparations directes de l'aldéhyde tétrolique.

L'hydrolyse de l'acétal tétrolique étant, comme on l'a vu au Chapitre III, une opération pénible et d'un mauvais rendement, il était naturel de chercher d'autres méthodes de préparation plus directes de l'aldéhyde tétrolique, évitant le passage par l'acétal. Il suffisait pour cela de chercher, parmi les nombreuses méthodes générales de préparation des aldéhydes, celles dont l'application ne semblait pas impraticable *a priori* dans le cas actuel. Cet examen a conduit à essayer les trois méthodes ci-dessous; aucune d'ailleurs n'a conduit au résultat espéré :

1° Le formiate d'éthyle, réagissant sur les dérivés organomagnésiens, donne normalement, à la température ordinaire, des alcools secondaires. Mais Gattermann et Maffezoli ⁽¹⁾, les premiers, ont constaté qu'en opérant à basse température en présence d'un excès de formiate d'éthyle, on pouvait obtenir une aldéhyde conformément aux réactions suivantes :



De nombreux exemples de cette réaction furent observés ultérieurement; en particulier Iotsitsch ⁽²⁾ obtint accessoirement l'aldéhyde phénylpropiolique dans l'action

⁽¹⁾ GATTERMANN et MAFFEZOLI, *Ber.*, t. XXXVI, 1902, p. 4152.

⁽²⁾ IOTSITSCH, *Soc. Phys. Chim. Russe*, t. XXXV, 1903, p. 1269 et *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXIV, 1905, p. 182.

du formiate d'éthyle sur le dérivé magnésien du phénylacétylène à -15° .

Ce dernier fait surtout pouvait faire espérer qu'on obtiendrait l'aldéhyde tétrolique en substituant dans cette dernière réaction l'allylène au phénylacétylène : l'expérience a donné un résultat contraire ; on a uniquement obtenu, dans ces conditions, l'alcool secondaire :



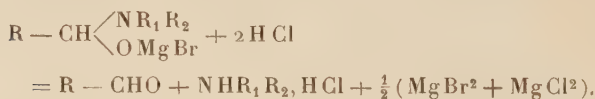
résultant de la réaction de 2^{mol} de dérivé magnésien sur 1^{mol} de formiate d'éthyle.

2^o Bouveault (1) a indiqué une méthode de préparation des aldéhydes très voisine de la précédente, mais qui donne, dans les cas simples, de meilleurs résultats : on fait agir sur le dérivé magnésien une formiamide disubstituée.

Dans une première phase, celle-ci donne un dérivé complexe :



Puis ce dérivé complexe est détruit par l'acide chlorhydrique étendu :

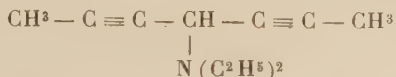


Un des avantages de la méthode est que l'aldéhyde ainsi obtenue en solution dans l'éther, n'est accompagnée d'aucun produit volatil difficile à séparer.

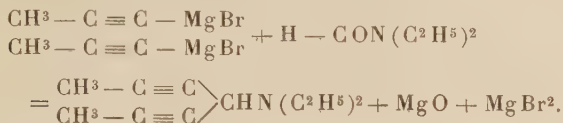
Cette méthode, appliquée au dérivé magnésien de l'allylène qu'on a traité par la diéthylformiamide, n'a pas

(1) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXIX, 1903, p. 1107, et t. XXXI, 1904, p. 1322.

donné l'aldéhyde tétrolique, mais seulement l'amine



qui résulte de la réaction suivante :



Cette réaction, d'ailleurs déjà signalée par Bouveault comme accessoire dans la préparation des aldéhydes simples, semble ici se produire seule.

3° Enfin, c'est par l'action des dérivés sodés acétyléniques sur le formiate d'éthyle que Moureu et Delange ont d'abord préparé plusieurs aldéhydes acétyléniques, comme on l'a rappelé dans l'Introduction. On pouvait donc espérer obtenir l'aldéhyde tétrolique en partant de l'allylène sodé : ici encore le résultat a été nul; on n'a même pu isoler aucun corps pur du produit de la réaction.

ACTION DU FORMIATE D'ÉTHYLE SUR LE BROMURE D'ALLYLÈNE-MAGNÉSIUM.

HEPTADIINE-2.3.5.6-OL-4.



Le formiate d'éthyle (3^{mol}) dilué dans l'éther anhydre étant refroidi vers —25° dans un mélange de glace pilée et de chlorure de calcium cristallisé, on y introduit peu à peu 1^{mol} de bromure d'allylène-magnésium ⁽¹⁾, préparé antérieurement (voir Chap. I). Pour éviter l'altération

(1) De cette façon, le formiate d'éthyle est toujours en excès par rapport au dérivé magnésien, ce qui tend à favoriser la formation d'aldéhyde.

rapide à l'air de ce dérivé magnésien, on le transvase par un siphon : une des branches du siphon est formée, sur une longueur de quelques centimètres, par un tube de caoutchouc; une pince placée sur ce tube permet de régler l'écoulement à volonté. On agite continuellement pendant l'introduction du dérivé magnésien; un thermomètre permet de suivre la température du mélange; on s'assure ainsi que, pendant la réaction, la température ne dépasse pas -20° . Les premières gouttes de dérivé magnésien, seules, produisent une réaction vive (due peut-être à une petite quantité d'eau ou d'alcool existant dans le formiate d'éthyle, malgré une purification préalable), puis la réaction se poursuit très calme avec production d'un dépôt solide blanc. Quand tout le dérivé magnésien est introduit on laisse revenir lentement le mélange à la température ordinaire, puis on le traite par l'eau acidulée, en refroidissant; on perçoit alors, mais très faiblement, une odeur piquante due peut-être à des traces d'aldéhyde tétrolique. La couche éthérée, séchée au sulfate de soude, est fractionnée sous pression réduite après élimination de l'éther et du formiate d'éthyle en excès. On recueille d'abord jusque vers 80° (sous 15^{mm}) un liquide de point d'ébullition mal défini, d'où l'on n'a rien tiré, puis au-dessus le liquide qui distille cristallise dans le réfrigérant; ayant surchauffé le résidu final pour en tirer les dernières traces du produit cristallisé précédent, ce résidu s'est décomposé avec explosion.

Un simple lavage à l'éther de pétrole rend absolument blanc le produit solide obtenu; par une cristallisation dans le tétrachlorure de carbone on l'obtient en lamelles nacrées incolores (rappelant tout à fait les paillettes d'acide borique). Ces cristaux fondent à 105° – 106° .

Analyse.

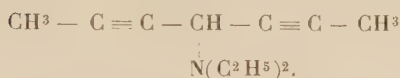
$0^{\text{g}}, 2258$ de substance ont donné $0^{\text{g}}, 1560$ H_2O et $0^{\text{g}}, 6426$ CO_2 .

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ⁸ O
C.....	77,59	77,77
H.....	7,67	7,40

ACTION DE LA DIÉTHYLFORMIAMIDE SUR LE BROMURE
D'ALLYLÈNE-MAGNÉSIUM.

DIÉTHYLAMINO-4-HEPTADIENE-2.3.5.6



La diéthylformiamide (1^{mol}) diluée dans de l'éther anhydre est introduite peu à peu dans le dérivé magnésien de l'allylène (1^{mol}) préparé antérieurement (voir Chap. I) : la réaction dégage peu de chaleur et se poursuit régulièrement à froid ; au bout de quelques heures le mélange se prend en une masse solide surmontée d'une couche d'éther. On traite par l'eau la couche éthérée d'une part, et d'autre part la masse solide, après l'avoir finement broyée ; on dissout ensuite la magnésie dans la quantité juste nécessaire d'acide chlorhydrique, et l'on extrait à l'éther la couche aqueuse. A aucun moment on ne perçoit l'odeur piquante de l'aldéhyde tétrolique. Les solutions éthérées sont réunies, séchées au sulfate de soude, puis distillées ; après le départ de l'éther on opère sous pression réduite. On recueille ainsi deux portions principales bouillant l'une de 58° à 65°, l'autre de 97° à 100° (sous 15^{mm}). La première portion est formée principalement de diéthylformiamide inaltérée ⁽¹⁾ ; la deuxième, rectifiée de nouveau, bout à 99°-99,5 sous

(1) Il suffit en effet pour la formation du corps obtenu, de 1^{mol} de diéthylformiamide pour 2^{mol} de dérivé magnésien ; on doit donc retrouver ici théoriquement la moitié de la diéthylformiamide employée.

14^{mm}-15^{mm}. C'est un liquide incolore, huileux, d'odeur désagréable, insoluble dans l'eau mais soluble dans les acides étendus et répandant des fumées blanches au voisinage d'acide chlorhydrique.

$$d_{18}^{0^{\circ}} = 0,871, \quad n_{18}^D = 1,477.$$

Il se colore assez rapidement en jaune brun, mais une redistillation montre que l'altération correspondante est faible.

Analyses.

- I. 0^g,2218 de substance ont donné 0^g,2118 H²O et 0^g,6550 CO².
 II. 0^g,2603 » » 18^{cm}³,6 d'azote humide à 16°,1 et sous 761^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.		Calculé pour C ¹¹ H ¹⁷ N.
	I.	II.	
C	80,52	»	80,98
H	10,60	»	10,42
N	»	8,30	8,59

Dans la préparation précédente, une petite quantité de cette amine passe dans la solution aqueuse, à l'état de chlorhydrate, quand on dissout la magnésie dans l'acide chlorhydrique; on peut l'extraire en distillant cette solution aqueuse avec de la potasse: la vapeur d'eau entraîne l'amine, et en même temps la diéthylamine provenant de la diéthylformiamide; on les rassemble avec de l'éther et on les sépare ensuite facilement par distillation.

J'ai préparé quelques dérivés cristallisés de l'amine précédente :

Picrate C¹¹H¹⁷N, C⁶H²(OH)(NO²)³. — Le picrate s'obtient immédiatement sous forme de précipité cristallin en mélangeant des solutions alcooliques de base et d'acide picrique; on le purifie par cristallisation dans

l'alcool, ce qui donne des aiguilles brillantes d'un beau jaune fondant à 169°.

Analyse.

0^g, 1592 de substance on donné 20^{cm}³ d'azote humide à 20°, 4 et sous 762^{mm}.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ²⁰ O ⁷ N ⁴ .
N.....	14,31	14,28

Chloroplatinate 2 C¹¹H¹⁷N, Pt Cl⁴, 2 H Cl + 2 H² O.
— A 1^g de base (2^{mol}), préalablement dissous dans 25^{cm}³ d'eau additionnés de la quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on ajoute une solution de 1^g (1^{mol}) de chlorure de platine dans la même quantité d'eau. La solution obtenue dépose peu à peu de petits cristaux brillants orangés du chloroplatinate, contenant 2^{mol} d'eau de cristallisation. Ces cristaux abandonnés dans le vide sec perdent cette eau et deviennent opaques. Anhydres ou hydratés, ils se décomposent dès 120°.

Analyses.

I. 0^g, 2808 de substance (sel hydraté) perdent dans le vide sec 0^g, 0132 H² O.

II. 0^g, 2556 de substance (sel hydraté) ont donné 0^g, 0644 Pt.

III. 0^g, 2676 de substance (sel anhydre) ont donné 0^g, 0711 Pt.

D'où, en centièmes,

Sel hydraté.

	Trouvé.		Calculé pour 2 C ¹¹ H ¹⁷ N, Pt Cl ⁴ , 2 H Cl + 2 H ² O.
	I.	II.	
H ² O.	0,47	»	0,47
Pt...	»	25,19	25,25

Sel anhydre.

Trouvé.	Calculé
III.	pour
	$2\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{N}, \text{PtCl}_4, 2\text{HCl}$.
Pt..... 26,57	26,49

Iodéthylate $\text{C}^{11}\text{H}^{17}\text{N}$, $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$. — Le mélange de 1^g,5 de base (1^{mol}) et 1^g,5 d'iodure d'éthyle (un peu plus de 1^{mol}), abandonné en vase clos à la température ordinaire, se transforme en quelques jours en une masse solide. On lave ce solide à l'éther; on le dissout ensuite dans l'alcool, puis on le précipite de nouveau par addition d'éther sous forme d'une poudre blanche cristalline qui se décompose à 148°-150°.

Analyse.

0^g,3172 de substance ont donné 0^g,2336 AgI.

D'où, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé
		pour $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{N}, \text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.
I.....	39,79	39,81

ACTION DE L'ALLYLÈNE SODÉ SUR LE FORMIATE D'ÉTHYLE.

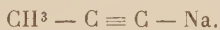
L'allylène sodé ⁽¹⁾ a été préparé en envoyant l'allylène desséché avec soin (voir Chap. I) dans un ballon contenant du sodium en fils au sein d'éther ou mieux de benzine anhydres.

L'absorption est très lente : au début l'allylène se dissout simplement dans le dissolvant, puis la réaction se manifeste par un échauffement spontané sensible du liquide. En même temps le sodium se colore en bleu, puis de sa surface se détache peu à peu une poudre qui se rassemble au fond du ballon. On n'observe pas de dégage-

(1) Déjà préparé par Lagermark, *Ber.*, t. XII, 1879, p. 853.

ment sensible d'hydrogène; il est vraisemblable qu'une quantité correspondante d'allylène est en même temps hydrogénée. Finalement, quand le sodium a disparu, on a au fond du ballon une poudre d'un blanc grisâtre qu'on sépare par décantation et qu'on lave ensuite à deux reprises à l'éther anhydre; on la sèche enfin rapidement.

Cette poudre, examinée au microscope polarisant, présente nettement une structure cristalline; elle brûle d'une façon un peu explosive avec une flamme jaune et un abondant dépôt de charbon; elle s'altère à l'air humide en répandant l'odeur d'allylène; enfin l'eau la décompose instantanément avec formation de soude et effervescence d'allylène précipitant en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal. Bien qu'on n'ait pas fait d'analyse de cette poudre, les propriétés précédentes prouvent bien qu'elle est constituée essentiellement par le dérivé sodé



L'allylène sodé ainsi obtenu réagit sur le formiate d'éthyle : le mélange brunit, et tend à s'échauffer notablement. En opérant sur une très petite quantité de matière, et traitant par l'eau presque immédiatement, on perçoit parfaitement l'odeur piquante de l'aldéhyde tétrolique. Mais si l'on essaie d'opérer sur une masse un peu plus considérable, on constate que les premières portions d'allylène sodé introduites dans le formiate d'éthyle semblent seules réagir, l'action semble ensuite s'arrêter ou plutôt il se produit alors lentement une réaction différente qui transforme peu à peu le mélange en une masse visqueuse brune dont il a été impossible d'extraire aucun produit défini.

APPENDICE.

Observations relatives aux réfractions moléculaires.

Un certain nombre de composés liquides ont été obtenus dans le cours de ce Travail; plusieurs de ces composés ayant des constitutions où interviennent des doubles et des triples liaisons il était intéressant de rechercher s'il y avait accord entre les valeurs de la réfraction moléculaire déduites de la formule de Lorentz

$$\left(\text{RM} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{\text{M}}{\text{D}} \right)$$

et celles qu'on peut calculer *a priori* à l'aide des réfractions atomiques et des coefficients caractérisant les doubles ou les triples liaisons. Les résultats sont compris dans le Tableau ci-contre; les valeurs des réfractions atomiques utilisées sont les valeurs classiques données par Brühl, le coefficient adopté par les triples liaisons est celui donné par Moureu (1).

L'examen de ce Tableau conduit aux constatations suivantes :

1° L'accord est satisfaisant pour les premiers corps; pour l'acétal β -éthoxycrotonique, on observe cependant déjà une *exaltation* un peu anormale de la réfraction moléculaire calculée par la formule de Lorentz par rapport à la valeur déduite des réfractions atomiques ;

2° Pour les trois derniers corps, on observe des *exaltations* très nettes (2) : ces trois corps présentent dans leurs

(1) MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 37.

(2) L'indice et la densité n'ont été mesurés, pour les autres aldéhydes acétyléniques connues, que dans le cas de l'aldéhyde phénylpropionique; la valeur de la réfraction moléculaire qui en résulte présente une exaltation de 3,535, valeur particulièrement élevée, mais qui s'explique par la présence d'un groupe phényle dans la molécule (MOUREU, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. XXXV, 1906, p. 37.

formules des groupements $= \text{C} - \text{C} =$ ou $\equiv \text{C} - \text{C} =$. Or, on a constaté fréquemment que la présence de ces groupements provoque une semblable exaltation de la réfraction moléculaire. Je me bornerai à citer à ce sujet les résultats de Brühl (1).

On n'a pas fait figurer de corps azotés dans le Tableau précédent; la réfraction atomique de l'azote étant encore mal connue, il est impossible de faire des vérifications. On peut noter cependant que si l'on calcule avec les nombres donnés au Chapitre III, la réfraction moléculaire de la 2-butinalhydrazine, la valeur trouvée (25,93) est très notablement distincte de la valeur (23,35) qu'on calcule pour son isomère le 5-méthylpyrazol à l'aide des données physiques relatives à ce corps.

(1) BRÜHL, *J. Pr.*, t. 1, 1894, p. 119.

CONCLUSIONS.

En résumé :

I. J'ai préparé l'acétal tétrolique



par deux méthodes très différentes, à partir de l'aldéhyde crotonique, ou à partir de l'allylène.

II. Par hydrolyse de cet acétal, j'ai obtenu l'aldéhyde tétrolique $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH O}$ encore inconnue. J'ai vérifié sur cette aldéhyde quelques propriétés observées sur les aldéhydes acétyléniques connues antérieurement, mais j'ai surtout étudié l'action des réactifs azotés de la fonction aldéhydique. Les résultats obtenus complètent sur plusieurs points les résultats antérieurs :

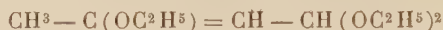
1° Certains réactifs (semicarbazide, uréthane) donnent des dérivés normaux très stables, permettant le retour à l'aldéhyde par hydrolyse ;

2° L'hydroxylamine et l'hydrazine donnent aussi les dérivés normaux (oxime, dérivé hydrazinique), mais ceux-ci sont assez instables et se transforment facilement en des isomères cycliques très stables (méthylisoxazol, méthylpyrazol). Ces derniers peuvent être considérés comme dérivant normalement de l'aldéhyde acétylacétique $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH O}$. La semicarbazone tétrolique elle même a pu être isomérisée d'une façon semblable, quoique plus difficilement : elle se transforme alors en méthylpyrazolcarbonamide ;

3° D'autres réactifs enfin, tels que la phénylhydrazine et l'aniline donnent immédiatement des produits qu'on peut considérer comme dérivant de l'aldéhyde acétylacétique ; il est vraisemblable que leur formation est pré-

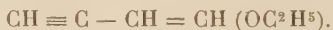
cédée de celle d'un dérivé acétylénique normal très instable dans le cas actuel.

III. Par analogie avec des travaux antérieurs, j'ai réussi à fixer sur l'acétal tétrorique une molécule d'alcool. J'ai ainsi obtenu l'acétal- β -éthoxycrotonique



dont l'hydrolyse conduit au triacétylbenzène, produit de polymérisation de l'aldéhyde acétylacétique. La formation transitoire de cette aldéhyde est d'ailleurs certaine; j'ai pu en préparer quelques dérivés.

IV. Diverses observations m'ont conduit à étudier l'action de la potasse sèche sur l'acétal tétrorique à température élevée; cette action est assez remarquable, puisqu'elle transforme l'acétal tétrorique en un corps acétylénique vrai. Cette transformation ne se réduit d'ailleurs pas à une isomérisation; il y a départ d'une molécule d'alcool, et le corps obtenu a la constitution



L'hydrolyse de ce corps semblerait devoir conduire à l'aldéhyde $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$, mais dans toutes les réactions essayées le produit d'hydrolyse a toujours réagi à la fois par sa fonction aldéhydique et par sa fonction acétylénique.

V. L'un des procédés de préparation de l'acétal tétrorique donne comme produit intermédiaire l'acétal- α -bromocrotonique $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CBr} - \text{CH}(\text{OC}^2\text{H}_5)_2$, ce qui m'a permis d'isoler l'aldéhyde correspondante.

J'ai étudié l'action de cette aldéhyde sur l'hydroxylamine, l'hydrazine, la phénylhydrazine, la semicarbazide, l'uréthane. Les résultats obtenus diffèrent d'un réactif

à l'autre : tantôt on obtient le dérivé normal stable; tantôt celui-ci est instable et se transforme aisément, par élimination d'acide bromhydrique, en dérivé de l'aldéhyde acétylacétique (comme si l'on était parti d'aldéhyde tétrolique); tantôt enfin on obtient des produits de condensation plus complexes.

J'ai également condensé l'aldéhyde α -bromocrotonique avec l'acide malonique et l'acide cyanhydrique, ce qui a conduit normalement à des acides bromosorbique et bromangélactique.

Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, où j'ai trouvé les plus grandes facilités et la plus grande liberté de travail. Je tiens à en remercier particulièrement M. Lespieau, qui m'a d'ailleurs suggéré le sujet traité, et à lui témoigner ma profonde reconnaissance pour les affectueux conseils qu'il m'a constamment prodigués.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 avril 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

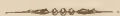
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 avril 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Rayons positifs de J.-J. Thomson. Leur intérêt au point de vue chimique.

Vu et approuvé :

Paris, le 23 avril 1912.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 23 avril 1912.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

49719. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 56, quai des Grands-Augustins
